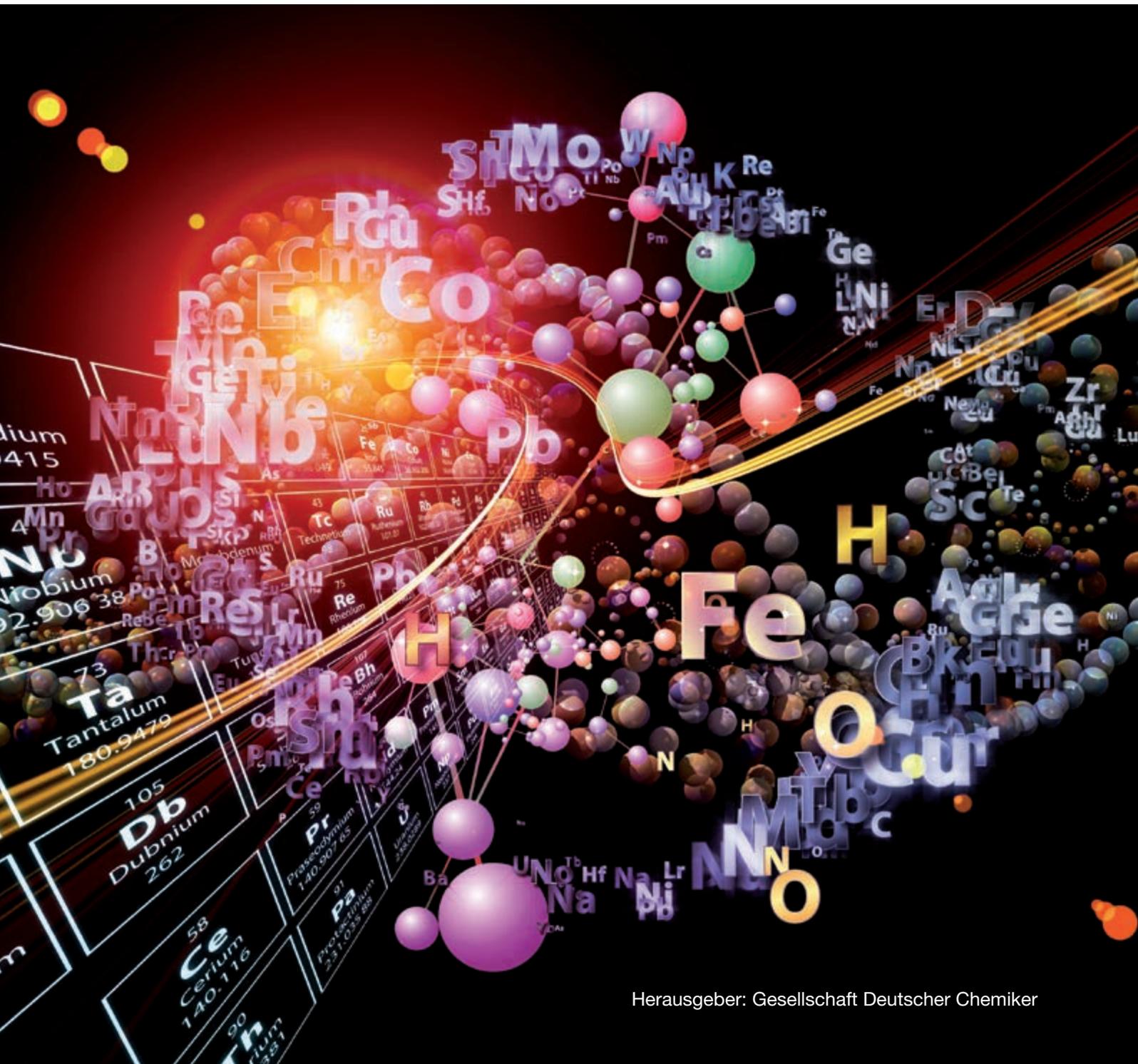




GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Chemie der Elemente



¹ M	² I	³ T	⁵ C	⁶ H	⁷ E	⁸ M	⁹ I	¹ E	
¹ D	² I	³ E	⁵ Z	⁶ U	⁷ K	⁸ U	⁹ N	¹ F	² T
¹ G	² E	³ S	⁴ T	⁵ A	⁶ L	⁷ T	⁸ E	⁹ N	



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker

- » ist eine der größten und bedeutendsten chemiewissenschaftlichen Gesellschaften weltweit
- » hat rund 31.000 Mitglieder aus Wissenschaft, Industrie, Behörden und freier Tätigkeit
- » vereinigt über 10.000 junge Mitglieder in regionalen JungChemikerForen
- » bietet ihren Mitgliedern 27 Fachgruppen als Arbeitsplattform
- » ist regional in rund 60 Ortsverbänden vertreten
- » veranstaltet nationale und internationale Tagungen, Symposien und Kongresse
- » vergibt international angesehene Preise und Stipendien
- » bietet Fortbildungsveranstaltungen für Chemiker, Chemielehrer und alle Interessierten an
- » hilft mit ihrem Karriereservice bei der Stellensuche und der Stellenbesetzung
- » engagiert sich in Fragen der Forschungs- und Nachwuchsförderung
- » ist Ansprechpartnerin für Journalisten und Politiker
- » gibt zahlreiche renommierte wissenschaftliche Zeitschriften sowie Newsletter heraus
- » ist auf Facebook, Twitter, Xing und LinkedIn vertreten
- » ist weltweit vernetzt (Mitgliedschaft in der EuChemS und Mitwirkung in der IUPAC)
- » hat einen Treffpunkt für Senioren geschaffen: SEC – Senior Experten Chemie

www.gdch.de





Liebe Leserinnen und Leser,

mit dieser Broschüre laden wir Sie ein, das Periodensystem der Elemente neu zu entdecken.

Wir kennen das Periodensystem als ein Ordnungssystem, in dem die heute bekannten 118 Elemente in einer sinnvollen Struktur angeordnet sind. Das Faszinierende an diesem System ist, dass die Natur selbst sich diese Ordnung gegeben hat. Das Periodensystem wurde nicht vom Menschen entwickelt, sondern entdeckt und zwar vor 150 Jahren, im Jahr 1869. Aus Anlass dieses Jubiläums haben die Generalversammlung der Vereinten Nationen und die UNESCO das Jahr 2019 zum Internationalen Jahr des Periodensystems ausgerufen.

Als der Russe Dmitri Mendelejew und der Deutsche Lothar Meyer in den 1860er Jahren fast zeitgleich und unabhängig voneinander die periodische Anordnung der Elemente erkannten, waren noch längst nicht alle Elemente entdeckt. Aufgrund von „Lücken“ im damaligen Periodensystem konnte die Existenz weiterer noch nicht bekannter Elemente vorhergesagt werden. Es war eine großartige Bestätigung des Periodensystems, dass die postulierten Elemente später auch entdeckt wurden und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften den Vorhersagen verblüffend genau entsprachen.

In dieser Broschüre zum Jahr des Periodensystems finden Sie Beiträge zu 43 der 118 Elemente des Perioden-

systems. Warum gerade diese 43 Elemente? Nun, unsere Autorinnen und Autoren der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie haben sich jeweils ein Element ausgesucht, über das sie besonders gerne schreiben wollten. Oft ist es ein Element, das in ihren Forschungen eine wichtige Rolle spielt. Deshalb werden Sie in den Beiträgen auch einiges über die aktuellen Forschungsgebiete der Autorinnen und Autoren erfahren und jeder Beitrag trägt die individuelle Handschrift seiner Verfasserin bzw. seines Verfassers. Die Bandbreite der Beiträge reicht von „allgemeinverständlich“ bis „ganz schön anspruchsvoll“, so dass auch fortgeschrittene Studierende sowie Chemikerinnen und Chemiker noch Neues erfahren werden. Allen Autorinnen und Autoren danke ich für ihre schönen und informativen Beiträge.

Alle Artikel sind auch online auf der neuen Webseite *Faszination Chemie* (www.FaszinationChemie.de) verfügbar. Und wenn Sie neugierig geworden sind und mehr über das Periodensystem erfahren möchten, dann schauen Sie auf den Webseiten der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) vorbei. Unter www.gdch.de/periodensystem finden Sie weitere Informationen und Videos zu den einzelnen Elementen.

Ich wünsche Ihnen viel Freude mit unserer Broschüre.

Dr. Matthias Urmann
Präsident der GDCh 2018/2019

Periodensystem der Elemente	6
Das Periodensystem	7
Wasserstoff – Das Element mit der Nummer 1	8
Natrium – das Salz in der Suppe	12
Caesium – das unedle Gold	16
Beryllium, das Supergift?	19
Magnesium – das vielseitige Leichtmetall	24
„Ja Kalzium, das ist alles!“	28
Bor: Das fünfte Element – kleiner Nachbar von Kohlenstoff?	32
Gallium – Cluster, Licht und Neutrinos	35
Indium – selten und wichtig	39
Kohlenstoff – König der Elemente	42
Silicium – Eine kurze Geschichte der Menschheit	46
Germanium – mehr als nur ein Lückenfüller	49
Zinn – von Mysterien zu Ungewöhnlichem	51
Blei – Untergang der Römer und Solarzellen der nächsten Generation?	56
Stickstoff – unverzichtbar für Mensch, Tier und Pflanze	59
Phosphor – mehr als Bomben, Kampfstoff und Pestizide	62
Arsen – Medikament und „Erbschaftspulver“	65
Antimon – unscheinbar und doch allgegenwärtig	69
Wißmad Ärcz, Bisemutum, Wismut, Bismut	72
Sauerstoff – das Element des Lebens	74
Schwefel – Ringe, Ketten, Farben	78
Tellur – vom paradoxen Gold zum Gewürzmetall	81
Fluor – unverzichtbar als Flussmittel	84
Chlor – ein „janusköpfiges“ Element	87
Brom – eines von zwei flüssigen Elementen	92
Iod – Das Veilchenfarbene	95
Xenon und weitere Edelgase – die fehlenden Bausteine im Periodensystem	98
Yttrium – kaum bekannt, aber viel genutzt	101
Von Pancromium über Eritronium zum Vanadium	104

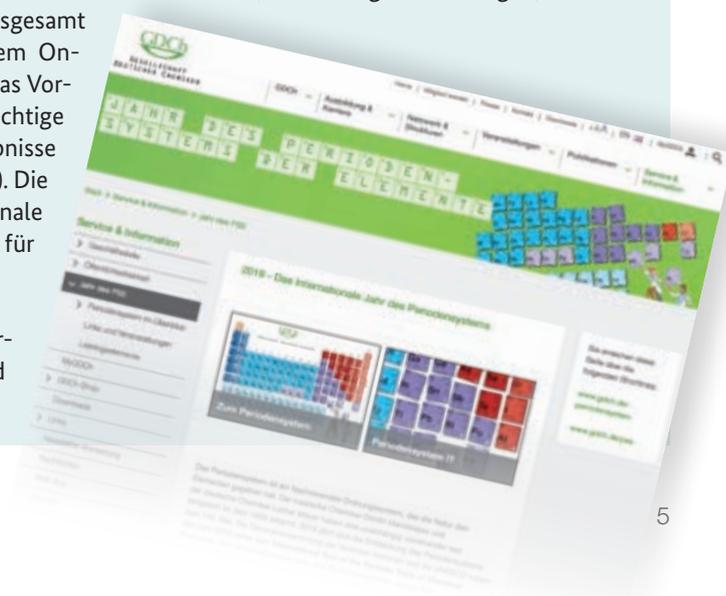
Molybdän – Zäh und lebenswichtig, aber nicht offensichtlich	107
Mangan – Stahlhart und doch essentiell für das Leben	110
Technetium – Ein künstliches Element macht Karriere im Krankenhaus	113
Rhenium – ein patriotisches Chamäleon	117
Eisen – Universalmetall der modernen Menschheit	120
Rhodium – aus keinem Autokatalysator wegzudenken	124
Nickel – nicht nur ein Legierungsbestandteil	128
Palladium – der Star unter den Katalysatoren	130
Sepia, Sonnenbräune und Stromkabel – Kupfer ist überall!	133
Gold – viel mehr als Schmuck und Zahlungsmittel	136
Zink – Ein universelles Metall	140
Quecksilber – vergöttert und verteufelt	143
Europium – das Lanthanoid, das aus der Reihe tanzt	148
Uran – das „schwarze Schaf“ unter den Elementen	151
Periodensystem der Verfügbarkeit der Elemente	156
Impressum	159

Einleitung

Das Periodensystem der Elemente ist ein Ordnungssystem, in dem die Elemente mit steigender Kernladungszahl (Ordnungszahl) angeordnet sind. 2019 jährt sich die Entdeckung des Periodensystems zum 150. Mal. Die Generalversammlung der Vereinten Nationen und die UNESCO haben das Jahr 2019 daher zum *International Year of the Periodic Table of Chemical Elements*, dem *Internationalen Jahr des Periodensystems* ausgerufen.

Die Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, eine Fachgruppe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), hat bereits im Jahr 2016 die *Aktuelle Wochenschau* mit dem Thema „Chemie der Elemente“ gestaltet. Die Mitglieder der Wöhler-Vereinigung setzen sich aus Expertinnen und Experten von Universitäten, Forschungseinrichtungen, Industrieunternehmen und anderen Institutionen zusammen. Insgesamt 51 Elemente stellten die Autorinnen und Autoren in dem Online-Angebot der GDCh vor. Sie haben in ihren Beiträgen das Vorkommen und die Entdeckung der einzelnen Elemente, wichtige chemische Reaktionen, aber auch aktuelle Forschungsergebnisse zusammengetragen (www.aktuelle-wochenschau.de/2016). Die meisten Autorinnen und Autoren haben für das Internationale Jahr des Periodensystems ihre Beiträge aktualisiert und für diese Broschüre zur Verfügung gestellt.

Unter www.gdch.de/periodensystem stellt die GDCh darüber hinaus viele Informationen zum Periodensystem und seinen Elementen zur Verfügung.



Periodensystem der Elemente

In dieser Broschüre werden ab Seite 8 zunächst Elemente der Hauptgruppen des Periodensystems (blau bzw. rot) vorgestellt. Ab Seite 101 werden Elemente der Nebengruppen (violett) behandelt und ab Seite 148 Elemente, die zu den Lanthanoiden und Actinoiden (gelb) gehören.

1																	18																														
1 H																	2 He																														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																														
55 Cs	56 Ba	57-71 Lan- thanoide	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																														
87 Fr	88 Ra	89-103 Acti- noide	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og																														
<table border="1"> <tr> <td>57 La</td> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																	

© GDCh 2018

Das Periodensystem

Das Periodensystem ist ein faszinierendes Ordnungssystem, das die Natur den Elementen gegeben hat. Es wurde also nicht vom Menschen geschaffen, sondern entdeckt. Der russische Chemiker Dimitri Mendelejew und der deutsche Chemiker Lothar Meyer haben dieses System unabhängig voneinander fast zeitgleich in den 1860er Jahren erkannt. Beide haben ihre Erkenntnisse im Jahr 1869 in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht.

Damals waren noch längst nicht alle Elemente bekannt, doch aufgrund der vorhandenen „Lücken“ im Periodensystem konnte die Existenz weiterer noch nicht entdeckter Elemente vorhergesagt werden. So wurde z.B. ein Element „Eka-Silicium“ postuliert, das im Periodensystem unter dem Element Silicium stehen sollte. Es war eine eindrucksvolle Bestätigung des Periodensystems, als „Eka-Silicium“, das inzwischen Germanium heißt, später auch entdeckt wurde und seine chemischen und physikalischen Eigenschaften den Vorhersagen fast genau entsprachen.

Im Periodensystem der Elemente werden alle chemischen Elemente nach steigender Kernladungszahl (Ordnungszahl) sortiert: vom Wasserstoff mit der Ordnungszahl 1 bis zum schwersten heute bekannten Element, dem Oganesson mit der Ordnungszahl 118. (Die Kernladungs- oder Ordnungszahl kennzeichnet die Anzahl der Protonen (positiv geladene Teilchen) in einem Atom. Wasserstoff hat also ein Proton und Oganesson 118). Diese Reihe der 118 Elemente wird in mehreren Zeilen dargestellt, die als Perioden bezeichnet werden. Die Elemente, die dadurch im Periodensystem untereinander, also in einer Spalte stehen, bilden eine Gruppe. Das Periodensystem hat 18 Gruppen, von denen acht als Hauptgruppen und zehn als Nebengruppen bezeichnet werden.

Nach dem Bohr'schen Atommodell besteht ein Atom aus einem Kern, der die positiv geladenen Protonen und ungeladene Neutronen enthält und einer Hülle, die die negativ geladenen Elektronen enthält. Bei einem elektrisch ungeladenen Atom muss die Anzahl von Protonen und Elektronen immer gleich sein. Da die Ordnungszahl und damit die Anzahl der Protonen im Periodensystem von links nach rechts

und von Reihe zu Reihe zunehmen, steigt auch die Anzahl der Elektronen. Nach einer sehr einfachen Vorstellung besteht die Hülle eines Atoms aus verschiedenen Bahnen, auch „Schalen“ genannt, die unterschiedlich viele Elektronen aufnehmen können.

In der ersten Periode stehen nun die leichtesten beiden Elemente: Wasserstoff mit einem Proton und einem Elektron sowie Helium mit zwei Protonen und zwei Elektronen. Dabei befinden sich die Elektronen in der innersten Schale, die als K-Schale bezeichnet wird. Sie kann nicht mehr als zwei Elektronen aufnehmen. In der zweiten Periode stehen die Elemente, in denen zusätzlich zur K-Schale auch die sogenannte L-Schale mit insgesamt acht Elektronen aufgefüllt wird. In der 3. Periode wird eine weitere Schale, die M-Schale mit acht Elektronen aufgefüllt. Ab der vierten Periode wird zwischen die 2. Hauptgruppe (Calcium, Ordnungszahl 20) und die 3. Hauptgruppe (Gallium, Ordnungszahl 31) ein Block von zehn Nebengruppenelementen mit den Ordnungszahlen 21 bis 30 „eingeschoben“. In diesem wird nicht wie bisher die äußerste Schale, sondern die zweitäußerste Schale, die jeweils zehn Elektronen aufnehmen kann, aufgefüllt. Wenn diese Schale vollständig gefüllt ist, wird ab dem Element Gallium wieder die äußerste Schale aufgefüllt. Ab der sechsten Periode wird auch der Block der Nebengruppenelemente noch einmal unterteilt, indem jeweils 14 Elemente eingeschoben werden. In diesen Elementen, die als Lanthanoide und Actinoide bezeichnet werden, wird die drittäußerste Schale mit jeweils 14 Elektronen aufgefüllt, bevor dann weiter die zweitäußerste Schale der Nebengruppen und dann die äußerste Schale der Hauptgruppe gefüllt werden.

Das Periodensystem ist nun so eingeteilt, dass Elemente mit der gleichen Anzahl von Elektronen in der äußersten Schale untereinander stehen und eine Gruppe bilden. Da die Anzahl der Elektronen in der äußersten Schale die Eigenschaften der Elemente wesentlich beeinflussen, haben die Elemente einer Gruppe auch ähnliche Eigenschaften. Dadurch konnten Mendelejew und andere Wissenschaftler die Existenz und die Eigenschaften noch unbekannter Elementen voraussagen.

Wasserstoff – Das Element mit der Nummer 1



Autor:

Dr. Martin H. G. Prechtl

Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln

Die Entdeckung des Wasserstoffs

Die Geschichte von Wasserstoff, dem ersten Element im Periodensystem, erstreckt sich über mehr als zwei Jahrhunderte an Forschung hinsichtlich der Entdeckung und der Identifizierung des Elements an sich. Die Forschung ist augenscheinlich mit vielen großen Namen der Naturwissenschaften verbunden. Bereits in den 1530ern beobachtete Paracelsus (Abb. 1) eine Gasproduktion beim Auflösen von Eisen in Schwefelsäure. 1650 beschrieb Sir Turquet de Mayerne, dass bei dieser Reaktion ein brennbares Gas (bezeichnet als „brennbare Luft“) entsteht [1]. Genauere Untersuchungen zur Reaktion von Metallen mit Säure unter Gasentwicklung und der Gasisolation hierzu folgten dann auch durch Robert Boyle in den 1670ern [1]. 1700 zeigte Nicolas Lemery, dass dieses brennbare Gas explosionsartig an Luft reagiert, und zeigte mittels der Knallgasreaktion, welche beeindruckende Energie in diesem Gas (H_2 : 33,3 kWh/kg vs. Erdgas: 13,9 kWh/kg) steckt. Erwähnenswert hierbei ist auch, dass erst 1755 durch Joseph Black die generelle Existenz von unterschiedlichen

Gasen bestätigt wurde. Und schließlich im Jahre 1766 gelang es Henry Cavendish, dieses Gas („brennbare Luft“) genauer zu identifizieren. Er spekulierte, dass dieses Gas eine „diskrete Substanz“ ist, welche zu Wasser verbrennt, bzw. dass Wasser aus den Gasen „brennbarer Luft“ (das gesuchte „Phlogiston“ (s. Kasten) also das „Feuer-Element“) und „entbrannter Luft“ („dephlogisticated air“, also Sauerstoff besteht (1781-1785) [2-3]. Cavendish wusste natürlich nicht, dass die Sonne zu 75 Gew.-% (99,86 % der Masse unseres Sonnensystems), respektive 75% der Masse des uns bekannten Universums (also etwa 1080 Wasserstoffatomen), aus diesem Gas besteht, und man es daher als Solar Fuel (Brennstoff der Sonne) bezeichnen könnte.

Bemerkenswerterweise entdeckte in der Zwischenzeit Felice Fontana bereits die Wassergas-Shift-Reaktion (1780) [1], welche für die spätere Relevanz von Wasserstoff als Energieträger und Reagenz maßgeblich sein sollte. Der Namensgeber dieses Gases war schließlich Antoine Laurent de Lavoisier. Er

„Phlogiston“: griechisch = „verbrannt“. Die Phlogistontheorie war eine Theorie zu Eigenschaften aller brennbaren Materialien und gilt als früher „Vorläufer“ zur Deutung von Reduktions- und Oxidationsprozessen und der Massenerhaltung. Das „Phlogiston“ sollte den Massenverlust bzw. die Massenzunahme von Körpern bei Temperaturänderungen z. B. in Verbrennungsprozessen erklären.



Abb. 1. (v.l.n.r.): 1.a: Paracelsus (1540), 1.b: Döbereiner-Pt/ H_2 -Fuerzeug (1823), 1.c: Grove'sche H_2 -Brennstoffzelle (1842), 1.d. Brennstoffzellenauto (2009)

(Bildquellen (v.l.n.r.): 1.a: anonym (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Paracelsus_1.jpg), „Paracelsus 1“, als gemeinfrei gekennzeichnet, 1.b: Hochgeladen von - Nightflyer ([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stamps_of_Germany_\(DDR\)_1980_MiNr_2492.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stamps_of_Germany_(DDR)_1980_MiNr_2492.jpg)), „Stamps of Germany (DDR) 1980, MiNr 2492“, als gemeinfrei gekennzeichnet, 1.c: EERE (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:1839_William_Grove_Fuel_Cell.jpg), „1839 William Grove Fuel Cell“, als gemeinfrei gekennzeichnet, 1.d: Welleman (<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fuelcell.jpg>), „Fuelcell“, als gemeinfrei gekennzeichnet)

führte 1783 eine Knallgasprobe durch, und er erkannte ebenfalls, dass Wasser entsteht. Daher taufte er das Gas „Hydrogène“ („Wassererzeuger“, griechisch: „hydro“ = Wasser und „genes“ = erzeugen (franz.: générer = „generieren“) [1]. Dieses leichte energiereiche Gas Wasserstoff, welches man als „Hot-Topic“-Element oder Dauerbrenner bezeichnen könnte, sollte die Wissenschaft von nun an in vielerlei Hinsicht bis heute beschäftigen.

Das „Science Fiction“-Element: Energie-Träger, Lebenselixier, Waffe und chemisches Reagenz

Wasserstoff und alle seine (an)organischen protischen/hybridischen Verbindungen machen diesen zu einem omnipräsenten Element im Universum. Nicht nur, dass die Sonne überwiegend aus Wasserstoff besteht, auch lebende Organismen enthalten beeindruckende 10 Gew.-% Wasserstoff in irgendeiner Form gebunden; nur Kohlenstoff (20 Gew.-%) und Sauerstoff (63 Gew.-%) spielen hierbei eine größere Rolle. Wasserstoff kommt auf der Erde (0,12 Gew.-%) hauptsächlich in Form seiner Verbindung als Wasser vor. Der Brennstoff der Sonne ist essentiell als Wärme- und Lichtquelle für das vorhandene Leben auf der Erde. Ebenso spielen in biologischen Energieübertragungsprozessen die Übertragung von Wasserstoff-Äquivalenten (H-Transfer bei NAD(P) und NAD(P)H) eine fundamentale Rolle [3]. Während die Nutzungsmöglichkeiten von Wasserstoff als Brennstoff, also auch als Energieträger, bereits im ausgehenden 18. Jahrhundert erkennbar war, und die erste Wasserstoffbrennstoffzelle bereits 1842 vorgestellt wurde (Abb. 1), sollte es noch bis zum Ende des 19. Jahrhunderts dauern, bis der synthetische Nutzen von molekularem Wasserstoff zum Vorschein trat. 1897 entdeckte Paul Sabatier die katalytische Hydrierungsreaktion mittels Nickel als aktivem Metall für die Addition von Wasserstoff an ungesättigte organische Moleküle. Für diese Arbeiten erhielt er 1912 den Nobelpreis für Chemie zusammen mit Jean Baptiste Senderens. In der Zwischenzeit wurden auch die Hungersnöte in Europa wissenschaftlich thematisiert („Das Weizen-Problem“) [4], und zur Lösung des Düngemittelmangels musste bald Wasserstoff in unfassbaren Mengen mittels Reformierung und der Wassergas-Reaktion verfügbar gemacht werden. Der Durchbruch gelang Fritz Haber 1909 (Nobelpreis 1918) mit der Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff. Im weiteren Geschichtsverlauf wurde die Bedeutung von Wasserstoff neben der Düngemittelproduktion weiter thematisiert für die Verfügbarkeit von Treibstoffen (Benzin, Kerosin, Raketentreibstoff, etc.) sowie die dunklen Kapitel der Kriegswaffenforschung, für die jeweils große Mengen an Wasserstoff notwendig wa-

ren. In den folgenden Jahrzehnten ging es Schlag auf Schlag voran mit der industriellen Nutzung von Wasserstoff, basierend auf akademischer Forschung: Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren (ab 1910 erste Fabriken), Fischer-Tropsch-Synthese für synthetisches Benzin (1923, Abb. 2) und Hydroformylierung nach Roelen (1938), um nur einige wichtige Beispiele zu nennen. Nach den Unruhen der zwei Weltkriege rückte das Interesse von Wasserstoff immer mehr in den Fokus der Synthesechemie für die Herstellung von vielerlei Feinchemikalien, Pharmaka und Pflanzenschutzmitteln. Nichtsdestotrotz blieb Wasserstoff auch ein Thema für die Kriegswaffenforschung, und ein düsterer Rekord ist sicherlich der Wasserstoffbombentest von Edward Teller (Chemiestudenten eher bekannt durch den Jahn-Teller Effekt), der das Ausmaß solcher Kernfusionswaffen aufzeigte, wobei eine 700-fache Sprengkraft im Vergleich zur Hiroshima-Bombe beschrieben wurde [1].

Bahnbrechende Meilensteine, bei denen Wasserstoff auch eine Hauptrolle spielte, sind die Errungenschaften der homogenkatalytischen Hydrierung (Abb. 2), für deren asymmetrische Variante ein Nobelpreis vergeben wurde (2001: Knowles, Noyori zusammen mit Sharpless) und wiederum ein Nobelpreis im Zusammenhang mit der Ammoniaksynthese (2007: Gerhard Ertl). Neben diesen Arbeiten gibt es noch eine Vielzahl von wegweisenden Untersuchungen über Dehydrierungs- und Hydrierungsprozesse, [5-6] H₂-Metallkomplexe [7-8], ebenso wie physikalisch und biologische Studien, welche neben der synthetischen Anwendung auch wichtige Informationen liefern für zukünftige Wasserstoffbrennstoffzellen und chemische/biologische/physikalische Wasserstoffspeichersysteme [1,9]. Solche Energiespeichersysteme werden aus einem anderen Blickwinkel auch von Physikern untersucht, und im Rahmen von physikalischen Studien wurden auch die flüssigen und festen (metallischen) Aggregatzustände des H₂ untersucht und deren Relevanz als Energiespeicher diskutiert [1]. Wasserstoff als Energiespeicher ist auch heute ein hochaktuelles Forschungsfeld und ist die Basis für die sogenannte Wasserstoffökonomie [9], welche bereits von Jules Verne 1874 in Die geheimnisvolle Insel (Abb. 2) prognostiziert wurde: „Ich glaube, dass Wasser eines Tages als Brennstoff verwendet werden wird, dass Wasserstoff und Sauerstoff, aus welchen es besteht, entweder zusammen oder getrennt verwendet, eine unerschöpfliche Quelle für Wärme und Licht sein werden, und zwar von einer weit größeren Stärke, als Kohle es vermag. Die Kohlebunker der Schiffe sowie die Tender der Lokomotiven werden anstelle von Kohle diese beiden kondensierten Gase speichern, welche in deren Schloten mit enormer Wärmeentwicklung brennen werden. [...] Das Wasser ist die Kohle der Zukunft.“ [1].

Während das noch im 19. Jahrhundert als Science Fiction anmutete, ist man heute ein paar Schritte weiter, und es gibt durchaus Prototypen von Fahrzeugen und Flugzeugen, die mit Wasserstoff betrieben werden [10]. Insofern waren auch die seiner Zeit (1903) visionären Vorstellungen von Konstantin Tsiolkovsky zur Wasserstoff-betriebenen Raumfahrt und bemannten Raumstationen [1], nicht absolut unrealistisch. Die andauernden Anstrengungen der langjährigen biologischen Wasserstoff-Erzeugung durch biophotokatalytische Wasserspaltung mittels Algen (Abb. 2) seit 1896 (Jackson/Ellms)[1] oder auch bakterielle Wasserstoffproduktion seit 1949 (Gest/Kamen)[1] könnten durchaus eine Rolle spielen für ein zukünftiges Wasserstoffversorgungsnetzwerk, welches auf erneuerbaren Quellen basiert. Die Rolle von Algen für die H_2 -Produktion wäre hier bisher komplementär zu betrachten zur Windkraft-getriebenen elektrolytischen H_2 -Produktion aus Wasser, wie sie von dem Biologen Haldane 1923 prognostiziert wurde [1].

ebenso wird dieser verwendet, um Erdöl in leichtere Brennstoffe umzusetzen, um den Treibstoffdurst der Erdbevölkerung für die Transportmittel zu Land, zu Wasser und in der Luft zu garantieren. Ein Bruchteil der Weltproduktion wird aufgewendet zur Herstellung von Grundchemikalien, Feinchemikalien, Pflanzenschutzmitteln und Pharmaka aller Art.

So weit so etabliert, aber Wasserstoff wäre nicht Wasserstoff, wenn er nicht immer noch Stoff für Science Fiction bieten würde. Wissenschaftler und Ingenieure würden heute genau wie vor Jahrhunderten Wasserstoff gerne als sauberen Energieträger der Zukunft endlich etablieren wollen. Daher ist auch im 21. Jahrhundert die moderne Energieforschung fokussiert auf Wasserstoff und Wasser (in Kombination mit Wind-, Wasser- und Solarenergie), um diesen allseits einfach verfügbar und speicherbar zu machen, und die fossilen Brennstoffe sukzessive durch erneuerbare Energien zu ersetzen. Während Wasserstoff-betriebene Autos und Flugzeuge

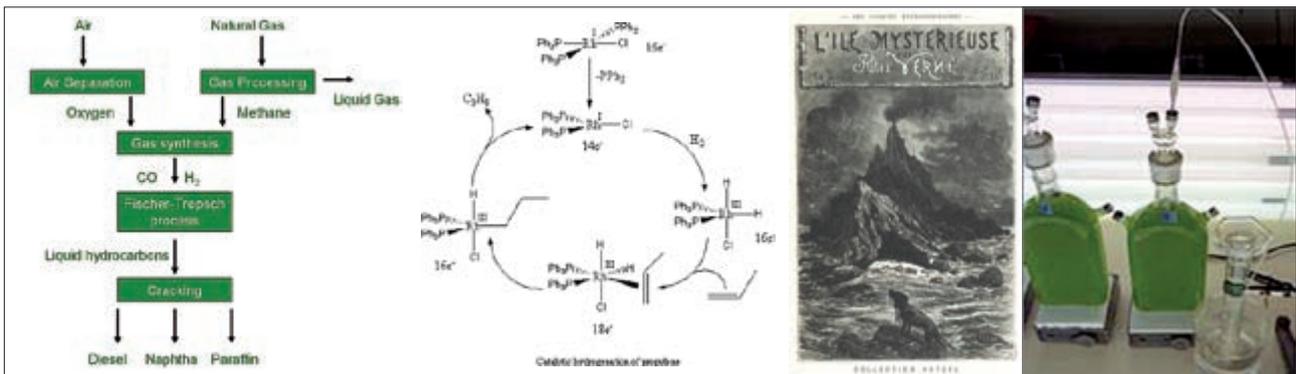


Abb. 2: (v.l.n.r.): 2.a: Fischer-Tropsch-Synthese (seit 1923), 2.b: Katalytische Hydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator, 2.c: Jules Vernes „Die geheimnisvolle Insel“ (1870), 2.d: H_2 -Produktion mittels Algen (seit 1896)

(Bildquellen (v.l.n.r.): 1.a: Dexcel at English Wikipedia (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:GTL_process.GIF), „GTL process“, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode>, 1.b: Nanotube7 (<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:RevisedCatCycle.png>), „RevisedCatCycle“, als gemeinfrei gekennzeichnet, 2.c: Originally drawn by Jules Férat (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ile_Mysterieuse_02.jpg), „Ile Mysterieuse 02“, als gemeinfrei gekennzeichnet, 2.d: EERE (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Algae_hydrogen_production.jpg), „Algae hydrogen production“, als gemeinfrei gekennzeichnet).

Heutige Hauptverwendung von Wasserstoff und aktuelle Forschung

Wasserstoff ist nun seit langem ein fester Bestandteil der modernen Welt und fristet kein abenteuerliches Dasein mehr, er ist omnipräsent, hält sich aber augenscheinlich meist diskret im Hintergrund. Die Weltjahresproduktion von Wasserstoff belief sich 2013 auf 50 Megatonnen, wobei etwa 1,5 % des Weltenergiebedarfes zur Wasserstoffproduktion mittels Dampfreformierung, partielle Erdgas-Oxidation und Kohlevergasung aufgewendet werden [11]. Die Verwendung ist nach wie vor sehr konservativ und traditionell. Es wird Ammoniak mittels Wasserstoff produziert, um die stetig wachsende Weltbevölkerung mit Düngemitteln zu versorgen. Und

eher noch in der Testphase sind, sind Treibstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen schon weiter verbreitet, und natürlich spielt auch hier Wasserstoff eine tragende Rolle, um die Biomasse-basierten Rohstoffe in Treibstoffe umzusetzen. Gleichauf schreiten die Bemühungen voran, um Wasserstoff aus erneuerbaren Quellen zu nutzen, um Kohlendioxid in die Wertschöpfungskette vermehrt einzubinden, und z. B. CO_2 und H_2 in Form von Methanol in flüssiger Form zu binden, und so z. B. für Methanol- oder Wasserstoffbrennstoffzellen zur Verfügung zu stellen. Sofern Wasserstoff aus erneuerbaren Quellen verfügbar gemacht wird (z. B. Windkraft-gekoppelte Elektrolyse), wäre dieser CO_2 -basierte Methanol-Brennstoff dann auch in der Tat CO_2 -neutral und nachhaltig. Seit Jule

Vernes Prognose zur Wasserstoffökonomie sind nun 140 Jahre vergangen, und die Entwicklung schreitet stetig voran. In naher Zukunft werden wir einer nachhaltigeren Energiewirtschaft wieder einen Schritt näher sein.

LITERATUR

- [1] C. J. Cleveland, C. G. Morris, Handbook of Energy Volume II 2014 (Elsevier), 311-322.
- [2] H. Cavendish, Philosophical Trans. (The Royal Society) 1766, 56, 141-184.
- [3] W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, Chem. Rev. 2014, 114, 4081–4148
- [4] W. Crookes, British Association for the Advancement of Science 1898, J. Murray (London) 1899.
- [5] R. R. Schrock, J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 4450–4455
- [6] C. Gunanathan C1, D. Milstein, Acc. Chem. Res. 2011, 44, 588-602.
- [7] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 451–452.
- [8] B. Chaudret, R. Poilblanc, Organometallics 1985, 4, 1722–1726
- [9] L. Schlapbach, A. Züttel, Nature 2001, 414, 353-358
- [10] W. Waiblinger, J. Kallo, J. Schirmer, K. A. Friedrich, High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Systems for Aircraft Applications, in: High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells 2016, Springer, 511-525
- [11] United States Department of Energy, Report of the Hydrogen Production Expert Panel: A Subcommittee of the Hydrogen & Fuel Cell Technical Advisory Committee 2013, Washington D. C. 20585

Natrium – das Salz in der Suppe



Autor:

Prof. Dr. Dietmar Stalke
Institut für Anorganische Chemie
Universität Göttingen

Natrium ist gleichsam das Salz in der Suppe des Periodensystems [1]. Alle Menschen kennen dieses Element, wenn auch vorwiegend nicht in gediegener Form, sondern in Verbindungen. Ohne Kochsalz kein Leben, ohne Natrium-Kationen keine Reizleitung zwischen den Nervenzellen. Da wir schon lange um die Bedeutung des Salzes wissen, trachten wir seit jeher danach, es zu besitzen und führen sogar Salzkriege, z. B. 1291 um das Salzmonopol zwischen Salzburg und dem Salzkammergut.



Abb. 1: Steinsalz-Kristalle müssen nicht unbedingt farblos sein!
(Foto Annika Münch, Nico Graw, Universität Göttingen)

Der Name Halit für NaCl leitet sich vom altgriechischen Namen für Salz ab, steht für Reichtum und findet sich noch heute sehr häufig wieder, wie z. B. in Städtenamen wie Bad Reichenhall, Schwäbisch Hall oder Halle (Saale). Halit ist das meistverwendete Ausgangsmaterial in der chemischen Industrie. Etwa 70% werden bergmännisch als Steinsalz abgebaut und 30% stammen aus dem Meerwasser oder Salzseen. Etwa die Hälfte der weltweit geförderten ca. 250 Mio. Tonnen werden für die Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt, um daraus Cl_2 , H_2 und NaOH darzustellen. Die Schmelzflusselektrolyse führt zu Natrium und Chlor. Im Solvay-Prozess entsteht aus NaCl, CO_2 und Ammoniak NH_4Cl , NaHCO_3 und letztlich Soda Na_2CO_3 als Flussmittel für die Glas- und Stahlindustrie, als Waschmittel, zum Wasserenthärten, als Zusatz für die Papier- und Backindustrie und vieles mehr. Das zweite Element der ersten Gruppe im Periodensystem ist gegenüber den 60 ppm für Lithium und den 15.000 ppm für Kalium mit 23.000 ppm bei weitem das häufigste Alkalimetall und das fünfthäufigste Metall überhaupt (nach Al, Fe, Ca und Mg) in der Lithosphäre. Neben den riesigen geologischen Steinsalz-Lagerstätten ist unvorstellbar viel Salz in der Hydrosphäre unseres Planeten gelöst (11.050.000 ppb Na^+ und 416.000 ppb K^+ gegenüber verschwindenden 180 ppb Li^+). Die Weltmeere enthalten ein NaCl-Volumen von 19 Mio. km^3 , also 50% mehr als die Landmasse des nordamerikanischen Kontinents oberhalb des Meeresspiegels. Ein Quader Kochsalz mit der Grundfläche von einem km^2 wäre 47-mal so hoch wie die Entfernung zwischen Erde und Mond [2].

Der 29-jährige Humphry Davy entdeckte nach einem Selbststudium der Chemie 1807 das Natrium, wenige Tage nachdem er als erster Kalium rein dargestellt hatte. Er nutzte die Volta'sche Säule (erst 1866 entwickelte Werner von Siemens den Dynamo), um beide Elemente durch Schmelzflusselektrolyse aus Natrium- oder Kaliumhydroxid darzustellen. Davor hielt man Alkalimetallsalze für elementare Reinstoffe. Bedenkt man die Reaktivität beider Metalle und die Schwierigkeiten in der damaligen Zeit, unter Luft- und Wasserausschluss zu arbeiten, so muss Davy nicht nur ein ausgesprochen fähiger, sondern auch mutiger Experimentator gewesen sein.

Übergangsmetalloxiden werden vom gewünschten Metall oder der Legierung reduziert und bilden anionische Schichten, zwischen denen sich die desolvatisierten Kationen bewegen können. Der Zusatz von Ammoniak zum Elektrolyten könnte für eine erhöhte Mobilität der Kationen sorgen. Die neuartige Schichtstruktur von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4][\text{Ind}]$, die aus selbstorganisierten abwechselnden Schichten von quadratisch-planar koordinierten Kationen und Indenylanionen besteht, könnte so ein Modellsystem sein. Sie wird im Wesentlichen durch zwei Effekte determiniert: Die Energiedifferenz zwischen T_d - und D_{2d} -symmetrischer Form ist für $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ um $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ geringer als für $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$. Die niedrigere Barriere kann dabei durch $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen überkompensiert werden. Die quadratisch-planare Natrium-Koordination sorgt für wenig Störung in der Schichtstruktur der Elektroden, während die $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen die Mobilität entlang einer Spannung erhöhen [7].

Synthese

Neben diesen bekannten großtechnischen Prozessen spielt Natrium in der metallorganischen Synthesechemie eine zunehmend wichtige Rolle. Zwar hat es noch nicht den Stellenwert des Lithiums erreicht, holt jedoch in den letzten Jahren stark auf. Seit etwa zehn Jahren hat sich das fruchtbare Feld der heterobimetallischen Metallierungsreagenzien aus einer anfänglichen Laborkuriosität eröffnet. Mulvey et al. machten die Entdeckung, dass immer wieder cyclische Metallamidkomplexe gebildet wurden, die ein Oxid oder Peroxid im Zentrum eines Metallheterocyclus enthielten (Abb. 3, links). Jeweils zwei einwertige Natrium- und zwei zweiwertige Erdalkalimetalle sind mit vier amidischen Stickstoffatomen verbunden. Da hier die Polaritäten gegenüber den klassischen Kronenethern invertiert sind und Anionensolvatation gegeben ist, prägten sie für diese Verbindungsklasse die Begriffe Inverse Kronenether oder Inverse Kronenkomplexe [8].

Die Autoren konnten belegen, dass das interstitielle Sauerstoffatom aus der Etherspaltungsreaktion des Lösungsmittels stammt [9]. Eine wichtige Eigenschaft dieser Inversen Kronen ist die Fähigkeit zur Anionensolvatation. So konnten die beispiellosen Komplexe $[\text{Na}_4\text{Mg}_2(\text{TMP})_6(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me})]$ und $[\text{Na}_4\text{Mg}_2(\text{TMP})_6(\text{C}_6\text{H}_4)]$ (TMP = Tetramethylpiperidin, Abb. 3 Mitte und rechts) erhalten werden. Der erste enthält ein zweifach deprotoniertes Toluol-Molekül als Dianion im Zentrum der Inverskronen und der andere gar ein zweifach deprotoniertes Benzolmolekül. Trotz des geringeren $\text{p}K_s$ -Wertes der Kernwasserstoffatome verglichen mit der Methylgruppe (38 gegenüber 40), wird durch das Gemisch BuNa , Bu_2Mg und $\text{TMP}(\text{H})$ der Ring in der ortho- und meta-Position deprotoniert. Sogar der König der Aromaten, das ansonsten inerte Benzol ($\text{p}K_s$ -Wert = 43), wird zweifach deprotoniert. Diese Reaktivität ist weit außerhalb der Reichweite für Organolithiumverbindungen. Keine Komponente allein könnte die Deprotonierung des aromatischen Kerns von Arenen bewerkstelligen. Die doppelte π - und π -Stabilisierung eines deprotonierten aromatischen Produkts durch ein Alkali- und Nichtalkalimetall ist das typische Markenzeichen der Alkali Metal Mediated Metallation (AMMM, der Alkali Metall vermittelten Metallierung) [10]. In nicht-synergetischen Systemen sind Organonatrium-Verbindungen um Größenordnungen reaktiver als Diorganomagnesium-Verbindungen, aber in diesen Cokomplexen führt das weniger reaktive Magnesium die Deprotonierung aus und bildet die $\text{Mg}-\text{C}\cdots\pi$ -Bindung in der Ringebene aus, während das Natrium, notwendig für die Deprotonierung, nur die π -Beobachterrolle einnimmt. Setzt man zwei Äquivalente Metallierungsreagenz ein, so wird Benzol in der sterisch bevorzugten 1,4-Position dimagnesiumiert, jetzt mit beiden Natriumatomen π -gebunden.

Einer der größten Erfolge dieser gemischtmetallischen Na/Mg Amide ist jedoch sicher die Tetradeprotonierung des Ferrocens [11]. Mit Organolithiumverbindungen und geeigneten

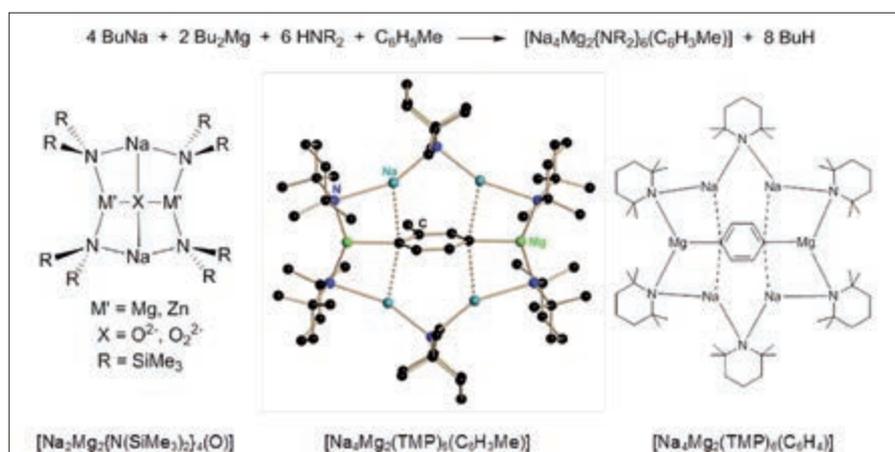


Abb. 3: Heterobimetallische inverse Kronen bei der Anionensolvatation (Dietmar Stalke, Universität Göttingen)

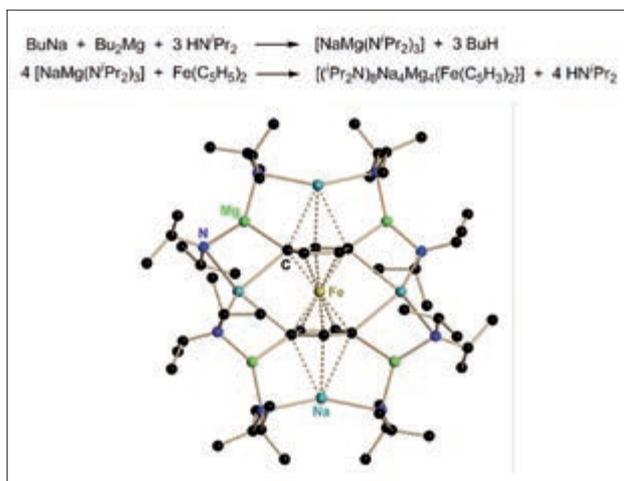


Abb. 4: Synthese und Struktur des 1,1';3,3'-tetradeprotonierten Ferrocens mit gemischtmetallischen Na/Mg-Amiden.
(Dietmar Stalke, Universität Göttingen)

Donorbasen kann man allenfalls die 1,1'-Dimetallierung des Cp_2Fe ($\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}, \text{C}_5\text{H}_5^-$) erreichen. Damit ist die Derivatisierung dieser wichtigen Verbindungsklasse deutlich limitiert. Beide Cyclopentadienylringe von Metallocenen ließen sich bislang nur monosubstituieren. Mit $[\text{NaMg}(\text{NR}_2)_3]$ gelingt jedoch die 1,1';3,3'-Tetrametallierung vieler Metallocene (Abb. 4). In der Struktur des $[(\text{N}^i\text{Pr}_2)_8\text{Na}_4\text{Mg}_4\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}]$ ist das zentrale $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{4-}$ -Tetraanion von einem Torus aus alternierend acht Metallkationen und acht π -verbrückenden Amidan umgeben. Die deprotonierten Kohlenstoffatome verbrücken dabei jeweils ein Natrium- und ein Magnesiumkation. Zwei weitere Natrium-Kationen sind an die beiden Cp-Ringe η^3 -gebunden.

LITERATUR

Lehrvideos zum Natrium unter <http://www.uni-goettingen.de/de/lehrvideos/550700.html>

- [1] D. Stalke, *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule* **2014**, 63, 5-13.
- [2] Lehrbücher wie a) A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, 2007, S. 1259-1299; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Auflage, Elsevier, Oxford, 1997, S. 68-106; c) C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Pearson Studium, München, 2006, S. 282-299.
- [3] <https://www.youtube.com/watch?v=pgoDOAyR8e8>
- [4] Lehrmaterial-DVDs unter www.lerngut.com/produkte/unterrichtsmaterial-s-block-elemente-dvd-/
- [5] Schon Davy beobachtete das Phänomen 1807, aber W. Weyl publizierte es dann in *Ann. Phys.* **1864**, 197, 601-612.
- [6] a) P. Hartmann, C. L. Bender, M. Vračar, A. K. Dürr, A. Garsuch, J. Janek, P. Adelhelm, *Nat. Mat.* **2013**, 12, 228-232; b) R. v. Noorden, *Nature*, **2014**, 507, 26-28.
- [7] R. Michel, T. Nack, R. Neufeld, J. M. Dieterich, R. A. Mata, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 762-766; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 734-738.
- [8] R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2001**, 1049-1056.
- [9] R. E. Mulvey, V. L. Blair, W. Clegg, A. R. Kennedy, L. Russo, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 588-591.
- [10] R. E. Mulvey, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 42, 743-755.
- [11] W. Clegg, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, D. M. Tooke, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4020-4023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3902-3905.

Caesium – das unedle Gold



Autor:

Priv. Doz. Dr. Constantin Hoch

Ludwig-Maximilians-Universität München
Department Chemie

Zum erstmaligen Nachweis des schweren Alkalimetalls Caesium brauchte es 44.200 Liter Bad Dürkheimer Mineralwasser. Im Trockenrückstand dieses Mineralwassers entdeckten Robert Wilhelm Bunsen und Gustav Robert Kirchhoff im Jahre 1861 die spezifischen Spektrallinien [1]. Caesium war damit das erste Element, das mit Hilfe moderner spektroskopischer Methoden identifiziert wurde. Rubidium und Indium folgten kurz darauf. Die Namen aller drei Elemente spielen auf die Farben der intensivsten Banden im Atomemissionsspektrum an: Caesiumverbindungen leuchten in der Flamme himmelblau. Kirchhoff und Bunsen stellten eine Reihe Caesiumverbindungen her und charakterisierten das Metall als das elektropositivste aller bekannten Elemente. Die Schmelzflusselektrolyse des Chlorids gelang ihnen im Prinzip, jedoch fiel das Metall in fein verteilter Form an, und die Schmelze verfärbte sich „smalteblau“ – ein Effekt, der für kolloides Caesium mehrfach beschrieben wurde. Die erste Herstellung von Caesium im Gramm-Maßstab gelang Carl Setterberg, der 1881 in Bunsens Labor ein Gemenge von Caesiumcyanid und Bariumcyanid der Schmelzflusselektrolyse unterzog [2]. Als Ausgangsstoff für die Caesiumherstellung dient heute Pollucit, $(\text{Na}_{1-x}\text{Cs}_x)_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$, aus dem man CsCl herstellt, welches mit Calcium in der Hitze reduziert wird. Dabei destilliert man das Caesiummetall im Vakuum ab und schmilzt es nach mehreren destillativen Reinigungsschritten unter Schutzgas in Glasampullen ein.

Caesiummetall besitzt einen goldenen Metallglanz, auch wenn viele Quellen noch heute schreiben, es sei in reiner Form silbern, und nur oxidische Verunreinigungen sorgten

für die goldene Farbe. Die goldene Farbe entspringt relativistischen Effekten. Caesiumdampf erscheint in der Durchsicht unter Normaldruck moosgrün, beide Effekte kennt man auch von Gold. Mit trockenem Sauerstoff reagiert Caesium sofort und überzieht sich mit einer schwarzen Zunderschicht, wenn die Zugabe nicht langsam und unter Rühren geschieht. Diese ist bei der Herstellung sauberer Proben von Caesium-Sauerstoff-Verbindungen aus den Elementen sehr hinderlich, weil sie die Weiterreaktion stark behindert. Sind im Schutzgas Spuren von Feuchtigkeit enthalten, überzieht sich das Metall schnell mit einer dünnen Schicht seines Hydroxids, verliert sofort den goldenen Glanz und schimmert dann silbern. Dieser Farbverlust ist äußerst empfindlich und auffällig. Er mag der Grund für die häufig falsch beschriebene Farbe sein.



Abb. 1: Flüssiges Caesium in einer Glasampulle (Foto: C. Hoch, LMU München)

Die Chemie des Caesiums mit Sauerstoff ist einzigartig: Kein anderes Metall bietet eine solche farbenprächtige Fülle binärer Verbindungen, wobei ausgerechnet das simple Oxid Cs_2O besonders selten zu Gesicht zu bekommen ist. Die Suboxide [3] Cs_7O (bronzefarben), Cs_4O (metallisch rotviolett), Cs_{11}O_3 (metallisch blauviolett) und „ Cs_3O “ (schwarz mit blaugrünem



Abb. 2: Eine Probe Caesiumoxid, Cs_2O . (Foto: C. Hoch, LMU München)

Glanz) sind Zwitterwesen aus Metallen und Ionenkristallen. Das orangefarbene Oxid Cs_2O stellt man her, indem man das Suboxid Cs_3O thermisch zu $\text{Cs} + \text{Cs}_2\text{O}$ zersetzt und das überschüssige Caesium abdestilliert. Das farblose Peroxid Cs_2O_2 kann man aus dem Hyperoxid durch kontrollierte thermische Zersetzung oder durch Reaktion aus den Elementen in flüssigem Ammoniak erhalten. Setzt man Caesiummetall mit einem Überschuss an Sauerstoff um, erhält man zunächst ein schwarzes, heterogenes Produktgemenge. Beim längeren Tempern unter Sauerstoffatmosphäre erhält man schließlich das kanarienvogelgelbe Hyperoxid CsO_2 . Dieses kann anschließend mit Ozon weiter zum dunkelroten Ozonid CsO_3 umgesetzt werden. Zu guter Letzt ist auch ein schwarzes Doppelsalz, das Peroxid-Hyperoxid Cs_4O_6 , bekannt. Caesium ist, was die Redoxchemie angeht, spannender als man es für das elektropositivste aller Elemente erwarten sollte. Erhitzt man Cs_2O , disproportioniert es in metallisches Caesium und CsO_2 . Das ist eine Oxidation des Oxidions zum Hyperoxidion, wobei das Oxidationsmittel Cs^+ zu Cs-Metall reduziert wird. Auch eine Reduktion von Caesium ist möglich: Mit geeigneten Kryptanden und Lösungsmitteln kann Caesiummetall bei tiefen Temperaturen in ein Cs^+ -Kation, das vom Kryptanden komplexiert wird, und ein solvatisiertes Cs^- -Anion disproportionieren. Mittlerweile ist eine ganze Reihe derartiger Alkale und Elektride bekannt [4].

Caesium und Tschernobyl

In der Natur kommt ausschließlich das stabile Isotop ^{133}Cs vor. Seit der Reaktorkatastrophe von Tschernobyl 1986 ist weiten Teilen der Bevölkerung das Element Caesium allerdings in Form des radioaktiven Spaltprodukts ^{137}Cs bekannt geworden, das in großem Maße in die Umwelt gelangte. Das Isotop hat eine Halbwertszeit von 30,17 Jahren und ist, da

Caesium gut wasserlöslich ist, vor allem über Pilze und Pflanzen aus dem Boden in die Nahrungskette gelangt und noch heute für einen großen Anteil der Hintergrund-Radioaktivität verantwortlich. Physiologisch besitzt das seltene Metall keine Relevanz. Im Körper verhält es sich ähnlich zu Kalium und kann dieses ersetzen. Damit ist es, wenn es inkorporiert wird, zwar an essenziellen physiologischen Prozessen beteiligt, wird aber auch recht schnell wieder ausgeschieden.

Caesium und seine Anwendungen

Die Anwendungen des teuren Metalls sind limitiert. Es lässt sich in den allermeisten Fällen (Reduktionsmittel, Kühlmittel, ...) durch billigere Alkalimetalle ersetzen. Größere Mengen von Caesiumchlorid sind als Bohrschmiermittel bei der Ölförderung im Einsatz, ansonsten werden geringe Mengen als Gettermetall in Vakuumröhren, als Ultrazentrifugen-Medium oder in Tarnnebelmunition verwendet. Für die berühmteste Anwendung in der Caesium-Atomuhr reichen einige wenige Atome. ^{137}Cs hat als Tracer-Element in der Geophysik und in der Strahlentherapie ein Nischendasein gefunden, auch einige thermoionische Batterien und Lebensmittel-Bestrahlungsanlagen basieren auf diesem Isotop. Die Bindungsenergie des 6s-Elektrons in Caesium ist so gering, dass Infrarotlicht von 910 nm zur Erzeugung des photoelektrischen Effekts bereits ausreicht [5]. Noch geringer sind die Austrittsarbeiten bei den metallreichen Sauerstoffverbindungen, den Suboxiden des Caesiums. Und diese sind für Caesium einzigartig. Daher besaßen die ersten Nachtsichtgeräte als Fotokathoden eine Silberschicht, die so dünn ist, dass sie blau durchscheint. Diese wurde mit Caesium und Caesiumoxid beschichtet, was die Bildung von Caesium-Suboxiden zur Folge hatte. Moderne Restlichtverstärker verwenden Halbleitermaterialien, Caesium wurde aus diesem Bereich vollständig verdrängt.

Caesium – der hohe Preis und der Schmuggel

Der hohe Preis von Caesium ist ein Hinderungsgrund für viele Chemiker, dieses Element in Synthesen in größerem Maße zu verwenden. Aktuell befindet sich der Preis für Caesium mit im Mittel ca. 40 Euro pro Gramm etwa auf dem Niveau des Goldpreises, wobei größere Mengen deutlich geringere Preise zeigen als Kleinmengen. Der tatsächliche Preis ist stärker von der Ampullengröße abhängig als von der Reinheit. Wer möchte, kann sogar isotonenreines ^{133}Cs für 1.000 Euro pro Gramm erwerben, was besonders interessant ist, wenn man bedenkt, dass natürliches Caesium von Haus aus isotonenrein ist. Am einfachsten ist es allerdings, Caesium vom Zoll oder der Kriminalpolizei günstig zu erwerben. Es findet nämlich seit

geraumer Zeit ein konstanter Schmuggel von hervorragend präpariertem Material aus Osteuropa und Russland statt. Das Material wurde in den 1970er- und 1980er-Jahren hergestellt, wohl im Zusammenhang mit sowjetischen Projekten zu magnetohydrodynamischen (MHD) Generatoren. In diesen wird ein Plasma zwischen zwei leitenden Elektroden hindurchgeschossen. Senkrecht zu den Elektroden wird ein Magnetfeld angelegt, das die unterschiedlich geladenen Ionen räumlich trennt. Durch die entstehende Spannungsdifferenz kann also direkt kinetische Energie in elektrische Energie umgewandelt werden. Der erste MHD-Generator mit 11,5 kW wurde 1959 in den USA gebaut, ein MHD-Pilotkraftwerk mit 25 MW Leistung ging 1971 in der Sowjetunion in Betrieb, für 1985 wurde ein 500-MW-Kraftwerk in Rjasan projektiert, weitere Großkraftwerke sollten flächendeckend folgen. Die ersten Anlagen nutzten die heißen Verbrennungsgase konventioneller Kraftwerke als Betriebsplasma, aber in sogenannten geschlossenen MHD-Generatoren könnte ein Plasmakreislauf eingesetzt werden [6]. Caesium eignet sich ideal als Be-

triebsmedium: Es ist leicht ionisierbar, hat bei moderaten Temperaturen bereits einen hohen Dampfdruck und transportiert aufgrund seines hohen Atomgewichts viel kinetische Energie. Zudem ist in gasförmigem Caesium die Brechzahl < 1 , was für die Plasmadynamik von Vorteil ist. Die Großprojekte wurden im Zuge des Zusammenbruchs des Ostblocks aufgegeben, das bereitstehende Caesium wurde arbeitslos und trat schließlich seinen Weg gen Westen an. Entweder wird das Caesium direkt beim Transport an den innereuropäischen Grenzen beschlagnahmt, oder es wird in „Bunkerfunden“ sichergestellt [7]. Es ist wenig überraschend, dass die verantwortlichen Behörden nach kurzem Studium der einschlägigen Stoffdaten und Sicherheitsdatenblätter im Allgemeinen froh darüber sind, fachkundige Abnehmer für die häufig mehreren Kilogramm Caesium zu finden. Eine Reihe deutscher Forschergruppen ist daher dem organisierten Schmuggel für die so beständige und selbstlose Unterstützung ihrer Arbeiten in Dank verbunden.

LITERATUR

- [1] G. Kirchhoff, R. Bunsen, *Ann. Phys. Chem.* **1861**, 189, 337.
- [2] C. Setterberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1881**, 221, 100.
- [3] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 395, 301.
- [4] R. H. Huang, D. L. Ward, M. E. Kuchenmeister, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5561.
- [5] R. Schulze, *Z. Phys.* **1934**, 92, 212.
- [6] „Flamme im Tunnel“, *Der Spiegel* **1988**, 38.
- [7] Erster Polizeihauptkommissar des Polizeipräsidiums Heilbronn, persönliche Mitteilung.

Beryllium, das Supergift?

Am Beryllium und seinen Verbindungen scheiden sich die chemischen Geister. Vermutlich wird mit diesem Element, verglichen mit allen anderen Elementen die mit wenigstens einem nicht-radioaktiven Isotop zur Verfügung stehen, am wenigsten chemisch gearbeitet. Und das, obwohl ganz sicher einzigartige chemische Verbindungen und Eigenschaften ihrer Entdeckung harren. In den letzten Jahren erlebt die Chemie des Berylliums eine kleine Renaissance.

Vorkommen und Eigenschaften

Beryllium kommt in der Natur hauptsächlich in Form der Mineralien Beryll ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, Ringsilikat) und Bertrandit ($\text{Be}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, Sorosilikat) vor. Der damals 35-jährige französische Chemiker *Louis-Nicolas Vauquelin* entdeckte das Element 1798 im Beryll und Smaragd als Berylliumoxid und berichtete ausführlich über die chemischen Unterschiede zum Aluminiumoxid [1]. Er beschrieb den Geschmack von in Schwefelsäure gelöstem Berylliumoxid als anfänglich sehr süß, dann als adstringierend. Selbige Sinneseindrücke gab er von einer Berylliumnitratlösung wieder: „Sa saveur est très-sucrée d'abord, et astringente ensuite“. *Vauquelin* benedete seinen Bericht damit, dass er noch nicht daran gedacht habe, dem neuen Element einen Namen zu geben bevor er seine Eigenschaften besser kenne, und dass er froh sei, hierfür auch seine Mitbrüder zum Rate zu haben. In einer Anmerkung der Redaktion schlug er den Namen „Glucine“ für das Berylliumoxid vor, den er unter anderem vom griechischen „γλυκύς“, süß, ableitete, und statuierte, dass diese Bezeichnung dem Gedächtnis eine große Stütze sein würde. Metallisches Beryllium wurde dann erstmals von *Friedrich Wöhler*, sowie unabhängig von *Antoine Bussy*, im Jahre 1828 dargestellt, indem man BeCl_2 mit Kalium reduzierte [2].

Berylliumverbindungen, -legierungen und das Metall selbst sind in vielerlei Bereichen höchst anwendungsrelevant. Aufgrund seiner geringen Dichte wird Beryllium als Konstruktionsmaterial im Leichtbau für die Luft- und Raumfahrt geschätzt. Berylliumkupfer, eine Legierung mit circa 0,4 bis 2% Berylliumgehalt, ist für die Herstellung von nicht-funkenreißendem und nicht-ferromagnetischen Werkzeugen und Operationsbesteck unersetzlich. Selbst in Golfschlägern und in der Zahntechnik war und ist es sehr beliebt. Vielleicht

Autoren:

Prof. Dr. Florian Kraus
Fachbereich Chemie,
Philipps-Universität Marburg



Dr. Magnus R. Buchner
Fachbereich Chemie,
Philipps-Universität Marburg



hat der Leser es sogar im Mund? Berylliumkeramiken für Hochtemperaturanwendungen besitzen eine gute thermische Leitfähigkeit bei enormem elektrischem Widerstand, zudem sind sie weitgehend bruchsicher, was sie in der Summe für Hochspannungs- und Hochfrequenzanwendungen äußerst geeignet macht. Beryllium wird auch zur Sauerstoffentfernung aus Kupfer verwendet, als Neutronenquelle, als Austrittsfenster für Röntgenstrahlen aus den gleichnamigen Röhren sowie in Kernreaktoren als Moderator und Neutronenreflektor [4, 3].

Die Chemie des Berylliums ist im Vergleich zu den vielfältigen industriellen Anwendungsmöglichkeiten, und im Vergleich zu seinen Nachbarlementen im Periodensystem, völlig unterentwickelt. Möglicherweise rührt dies von der sagenumwobenen Giftigkeit des Elements und seiner Verbindungen her [5].

„Toxizität“

Seit Jahrzehnten ist das Beryllium als „giftigstes, nicht-radioaktives Element“ bekannt und wird so oft in einem Atemzug mit Plutonium genannt [5]. Zurückzuführen ist dies auf die chronische Berylliumerkrankung (chronic beryllium disease, CBD), bei der es sich um eine chronische Lungenerkrankung ähnlich der Sarkoidose handelt. Die CBD trat und tritt hauptsächlich bei Arbeitern im Be-metallverarbeitenden Gewerbe sowie bei Zahntechnikern auf, die nur geringe Mengen Be-haltigen Staubs einatmeten [6]. Neuere medizinische und biochemische Studien bewerten die „Giftigkeit“ wesentlich realistischer und legen dar, dass die Ursache der CBD

auf eine allergische Reaktion oder Autoimmunantwort auf Be^{2+} -Spezies zurückzuführen ist. Wir merken an dieser Stelle zudem an, dass die Humankanzergenität von Be und seinen Verbindungen nicht zweifelsfrei belegt ist und dass metallisches Beryllium nicht akut toxisch ist [7]. Tatsächlich scheint die „Giftigkeit“ des Berylliums auf eine Überreaktion des Immunsystems zurückzuführen zu sein, was man aus dem Vorhandensein von auf Be^{2+} empfindlichen T-Zellen in Patienten mit Berylliose geschlussfolgert hat [8]. Die Ursache dieser spezifischen Immunantwort liegt wahrscheinlich an der hohen Affinität des HLA-DP-Proteins für bis dato noch unbekannte Be-Spezies, welches einen Teil des Protein/Peptid-Antigenrezeptors auf der Oberfläche der T-Zellen darstellt [9]. Am kristallisierten Protein erhaltende Röntgendaten lassen vermuten, dass die Berylliumspezies im Innern des Proteins gebunden wird und nicht an der Oberfläche präsent ist. Die Bindung von Be führt jedoch zur Änderung der Tertiärstruktur, was dann zur Immunerkennung führen sollte. Die „Giftigkeit“ des Berylliums liegt irgendwo in der Grauzone zwischen allergischer Überempfindlichkeit und Autoimmunreaktion [10]. Anscheinend zeigen nur 1-5% der Allgemeinbevölkerung eine genetische Prädisposition zur Entwicklung der Berylliose (CBD) [11]. Dennoch, und vor allem weil die biochemischen Prozesse von Be im Körper unverständlich sind, raten wir eindringlich zu besonderen Schutzvorkehrungen beim Umgang mit Beryllium und seinen Verbindungen [12].

Allgemeine Trends

Das Be-Kation wird typischerweise tetraederähnlich von vier Liganden koordiniert, außer der sterische Anspruch des Liganden erzwingt eine andere Koordinationssphäre. Als Beispiele seien das BeF_2 ($\alpha\text{-SiO}_2$ -Strukturtyp), $[\text{BeCl}_4]^{2-}$, oder $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2+}$ genannt. Mit sterisch sehr anspruchsvollen Liganden kennt man auch eine trigonal planare (z.B. im $[\text{BeEt}_2]_2$) und auch lineare (z.B. Be^tBu_2) Koordinationssphäre. In der Gasphase sind einfach-koordinierte Be-Spezies bekannt, zum Beispiel das BeO -Molekül. Bislang kennt man für die Be-Atome in chemischen Verbindungen (mit Ausnahme von vielleicht Legierungen) ausschließlich die Oxidationsstufe +II und 0. Das Be^{2+} -Kation gehört zu den chemisch härtesten Spezies und somit zu den stärksten Lewis-Säuren, sein Ladungs-Radien-Verhältnis Z/r ist 6.45 \AA^{-1} . In chemischen Reaktionen gleicht das Beryllium mehr dem Aluminium als dem Magnesium (die wohlbekannte *Schrägbeziehung*): Beispielsweise sind $\text{Be}(\text{OH})_2$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ amphoter, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zeigt solches Verhalten nicht. Die Ladungs-Radienverhältnisse von Be^{2+} und Al^{3+} sind natürlich ähnlich (Al^{3+} : $Z/r = 6.00 \text{ \AA}^{-1}$). Die meisten chemischen Arbeiten widmeten sich der Koordinationschemie des Berylliums, jedoch lag der Schwerpunkt oft mehr auf der strukturellen Aufklärung der Verbindungen. Deren Reaktivität ist jedoch häufig nur wenig untersucht worden [13].

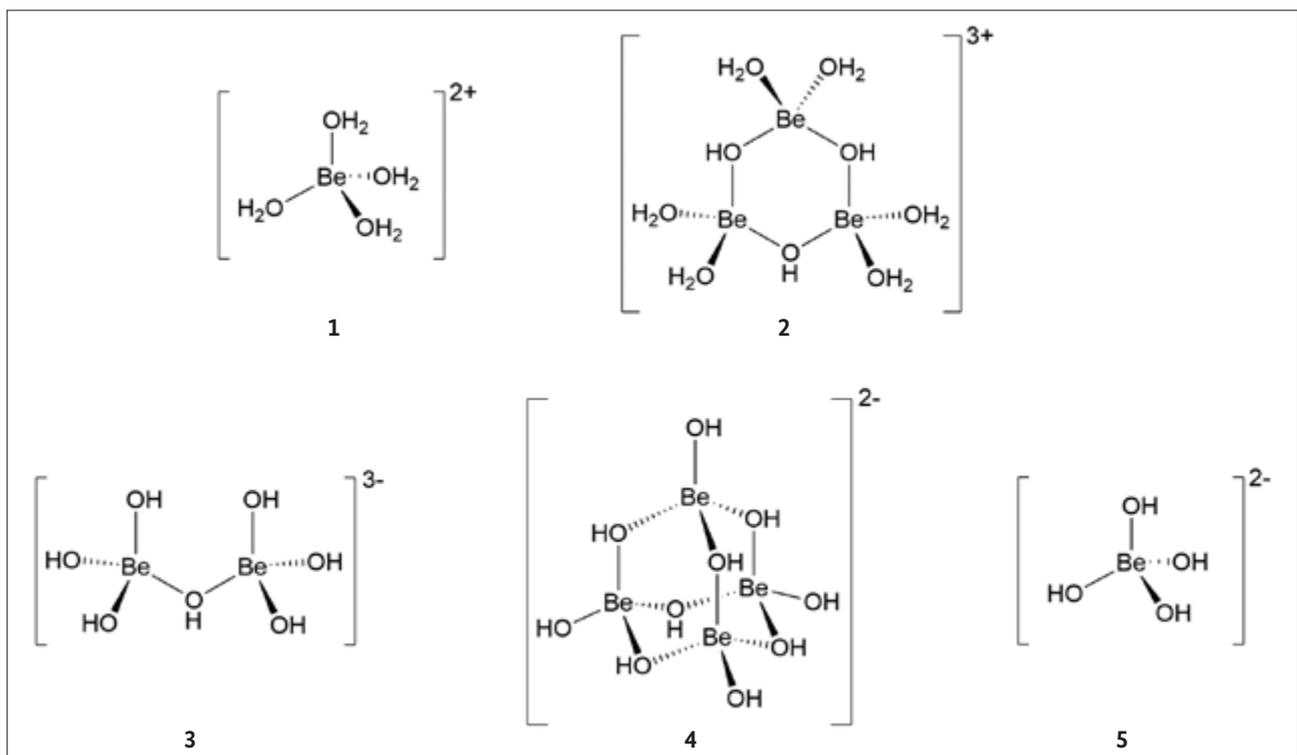
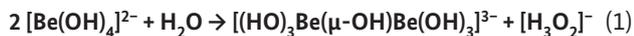


Abb. 1: In verschiedenen pH-Bereichen wohl hauptsächlich vorliegende Berylliumspezies. (M. R. Buchner, Univ. Marburg)

Wie bereits erwähnt verhält sich Beryllium in wässriger Lösung amphoter und ist im sauren und stark alkalischen Milieu löslich. Im Bereich von $\text{pH} = 5.8 - 9$ liegt praktisch unlösliches $\text{Be}(\text{OH})_2$ vor. Im Bereich von $\text{pH} = 1 - 4$ sind Be-Verbindungen, mit Ausnahme von BeF_2 und Verbindungen mit chelatisierenden Anionen, vollständig in Kationen und Anionen dissoziiert. Aufgrund der enorm großen Oxophilie des Be-Kations können nur wenige Liganden mit H_2O konkurrieren. Im Sauren liegt so das Be-Kation als tetraedrisch-kordiniertes Tetraaquaberyllium(II)-Kation, $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, vor (**1**, Abbildung 1) [13]. Im pH-Bereich zwischen 4 – 5.8 bilden sich mehrkernige Komplexe, von denen der bekannteste das sechsgliedrige Ringkation $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ist. Mit steigendem pH-Wert führen Kondensationsreaktionen zur Ausfällung von Berylliumhydroxid ($\text{pH} 5.8 - 9$). Im Alkalischen löst sich das $\text{Be}(\text{OH})_2$ unter Bildung verschiedener mehrkerniger, hydroxid-verbrückter Anionen auf [14].

Bei diesen Spezies handelt es sich unter anderem um das hydroxidverbrückte Diberyllat **3**, welches auch bei pH-Werten > 11.5 im Gleichgewicht mit dem Tetrahydroxidoberyllat-Anion, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ **5**, vorliegt, während das abgespaltene OH^- -Anion mit einem Wassermolekül ein $[\text{HOHOH}]^-$ -Anion bildet (Brutto-Gleichung 1) [15].



Obwohl man annimmt, dass das $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Anion eine Hauptrolle bei sehr hohen pH-Werten spielt, kennt man bislang nur einige wenige Verbindungen, in denen es als solches vorliegt und bislang konnte es strukturell nur anhand der Verbindung $\text{Sr}[\text{Be}(\text{OH})_4]$ mit Hilfe der Röntgenbeugung am

Einkristall charakterisiert werden [16]. Für diesen Umstand sind wahrscheinlich Kondensationsreaktionen verantwortlich, denn neben den Beryllaten **3** und **5** konnte auch ein P_4O_{10} -artig aufgebautes Decahydroxidotetraberyllium(II)-Dianion **4** im alkalischen Milieu erhalten werden ($\text{pH} = 13.2$) [17]. Aufgrund der Vielzahl der in diesem pH-Bereich vorliegenden Spezies hat man vermutet, dass das Gegenkation bei der Kristallisation einen maßgeblichen Einfluss auf die Struktur und Zusammensetzung des Be-Anions hat [14].

Aktuelle Forschung

Neben der Untersuchung von einfachen Koordinationsverbindungen [3], beschäftigte man sich mit dem grundlegenden Verständnis des Bindungsverhaltens des extrem harten Berylliumkations. Sein Elektronenmangel erlaubt unter anderem die Ausbildung von dativen Platin-Beryllium-Bindungen, wie anhand von Verbindung **6** gezeigt wird [18]. Die extrem hohe Oxophilie des Be^{2+} -Kations sowie die Tendenz zur Ausbildung von sechsgliedrigen Ringsystemen wird durch den dreikernigen Komplex **7** in flüssigem Ammoniak evident, wenn geringste Mengen an Wasser zugesetzt werden [19]. Die Untersuchung des homoleptischen Amids **8** erlaubte nähere Einsicht in die Be-N-Bindung, welche als vorwiegend ionisch mit partiellem Doppelbindungscharakter beschrieben wird [20]. Durch die hohe Elektrophilie des Berylliums weist auch die Be-B-Bindung im linearen Boryladdukt **9**, im Gegensatz zu anderen Elementen des s-Blocks, einen polar-kovalenten Charakter auf [21].

Kürzlich gelang die Synthese des ersten nicht-basischen Berylliumcarboxylates **10**, welches aus einem zwölfkernigen

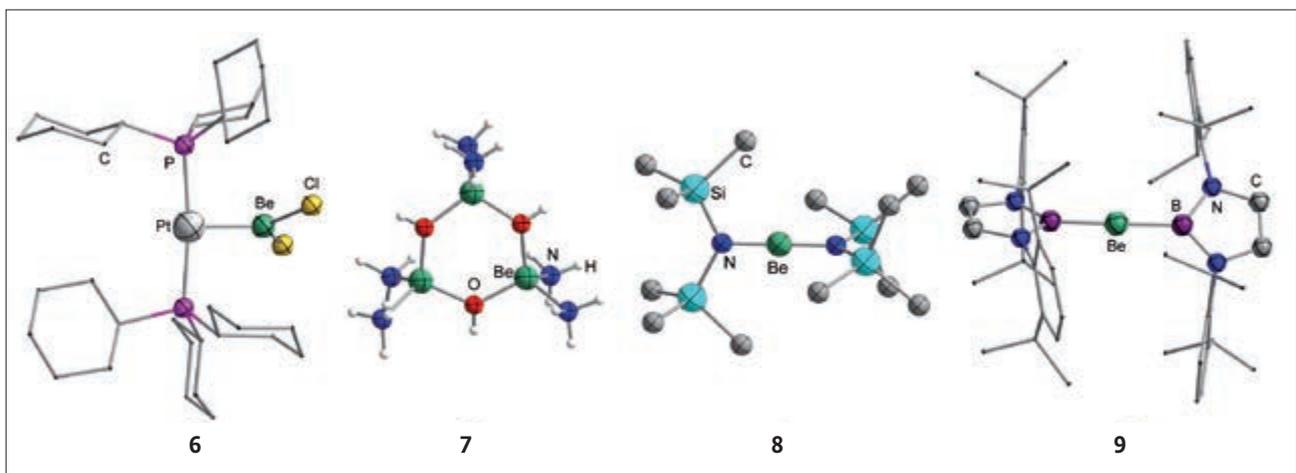


Abb. 2: Molekülstrukturen im Festkörper des Pt-Be-Komplexes **6**, [18] des Hydroxido-verbrückten dreikernigen Kations **7**, [19] des linearen Amids **8** [20] und des Be-Boryls **9**. [21] Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Verbindungen **6**, **8** und **9** keine Wasserstoffatome und bei Verbindung **7** keine Anionen gezeigt. (M. R. Buchner, Univ. Marburg)

Makrozyklus besteht, in welchem jeweils zwei Berylliumatome über drei Benzoateinheiten zu zweikernigen Untereinheiten verknüpft sind. Dieselbe Untereinheit wurde zudem im zweikernigen Komplexsalz **11** gefunden. Durch Untersuchungen von Berylliumverbindungen mit biologisch relevanten, funktionellen Gruppen wurden zudem erste Schritte unternommen, um die Wirkungsweise des Berylliumions im menschlichen Körper auf einer molekularen Ebene zu verstehen [22].

Im ersten strukturell charakterisierten Berylliumazid **12** ist die Be–N-Bindung mit einem ionischen Anteil von 80 % erneut als polar-kovalent anzusehen [23]. *N*-heterocyclische

Carbenaddukte an Berylliumverbindungen reagieren unter Insertion des Berylliumatoms in die C–N-Bindung eines der Carbene unter Bildung von sechsgliedrigen Berylliumheterocyclen **13** [24]. Durch die Verwendung von carbocyclischen Aminocarbenen gelang zudem die Synthese eines Beryllium(0)-Komplexes **14**. Dies ist das erste Beispiel einer molekularen Verbindung der Gruppe 2, in welcher das Metallatom die Oxidationsstufe Null besitzt [25]. Der hohe Kovalenzanteil in Beryllium–Element-Bindungen ist auch durch die hohe Stabilität des Phosphanadduktes **15** ersichtlich, welches für die sauerstoffatomefreie Synthese von Berylliumorganyleen verwendet werden kann [26].

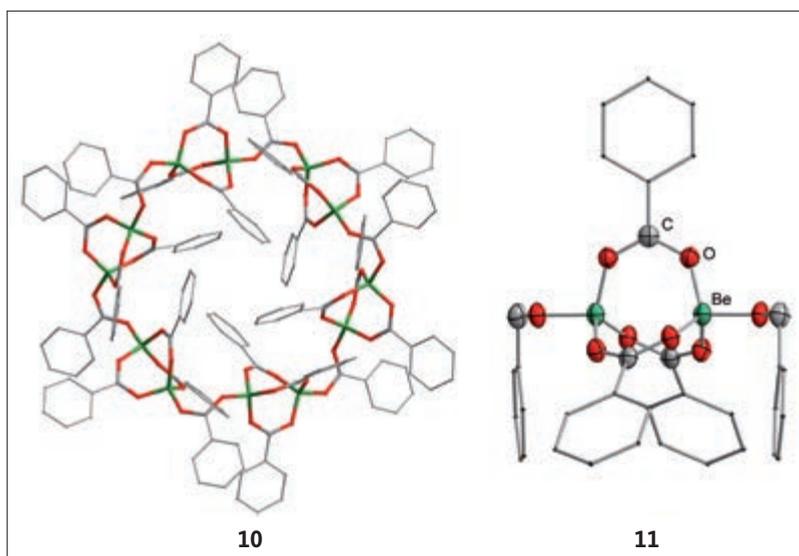


Abb. 3: Molekülstrukturen im Festkörper des Berylliumbenzoats **10** und des zweikernigen Berylliumkations **11** [22]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den Verbindungen keine Wasserstoffatome und bei Kation **11** keine Anionen gezeigt. (M. R. Buchner, Univ. Marburg)

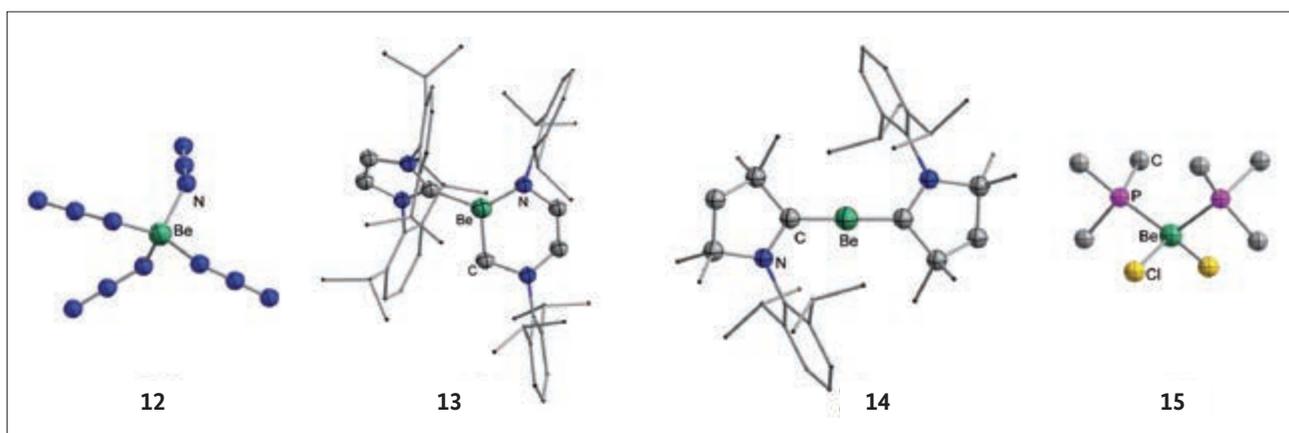


Abb. 4: Molekülstrukturen im Festkörper des Berylliumazides **12** [23], Insertionsproduktes **13** [24], der Beryllium(0)-Verbindung **14** [25] und des Be-Phosphankomplexes **15** [26]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den Verbindungen keine Wasserstoffatome und bei Komplex **12** keine Kationen gezeigt. (M. R. Buchner, Univ. Marburg)

LITERATUR

- [1] L.-N. Vauquelin, *Annales de Chimie* **1798**, 26, 155–169.
- [2] A. Stock, *Angew. Chem.* **1929**, 42, 637–352.
- [3] K. Dehnicke, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2703–2728.
- [4] R. Puchta, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 416–416.
- [5] O. Kumberger, H. Schmidbaur, *Chem. unserer Zeit* **1993**, 27, 310–316.
- [6] Institute of Occupational Medicine: IOM, *SHEcan Report P937/4, Health, socio-economic and environmental aspects of possible amendments to the EU Directive on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens and mutagens at work Beryllium and beryllium compounds* **2011**.
- [7] *DGUV-Statistik für die Praxis* 2013.
- [8] J. Ding, L. Lin, W. Hang, X. Yan, *Metallomics* **2009**, 1, 471–478.
- [9] G. Clayton, Y. Wang, F. Crawford, A. Novikov, B. Wimberly, J. Kieft, M. Falta, N. Bowerman, P. Marrack, A. Fontenot, S. Dai, J. Kappler, *Cell* **158**, 132–142.
- [10] J. R. Bill, D. G. Mack, M. T. Falta, L. A. Maier, A. K. Sullivan, F. G. Joslin, A. K. Martin, B. M. Freed, B. L. Kotzin, A. P. Fontenot, *J. Immunol.* **2005**, 175, 7029–7037.
- [11] IPCS: CICADs Concise International Chemical Assessment Documents, WHO, Genf, seit 1998.
- [12] D. Naglav, M. R. Buchner, G. Bendt, F. Kraus, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 10718–10733.
- [13] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. ed.; Walter de Gruyter: Berlin, New York **2007**.
- [14] H. Schmidbaur, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 223–242.
- [15] M. Schmidt, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3452–3453.
- [16] B. T. R. Littlefield, C. Hinde, M. T. Weller, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 782–784.
- [17] H. Schmidbaur, M. Schmidt, A. Schier, J. Riede, T. Tamm, P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2967–2968.
- [18] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4303–4305.
- [19] F. Kraus, S. A. Baer, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2131–2142.
- [20] D. Naglav, A. Neumann, D. Blaser, C. Wolper, R. Haack, G. Jansen, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3889–3891.
- [21] T. Arnold, H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kramer, J. Mies, J. K. Schuster, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 737–740.
- [22] M. Müller, M. R. Buchner, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 9321 – 9325.
- [23] D. Naglav, B. Tobey, B. Lyhs, B. Römer, D. Bläser, C. Wölper, G. Jansen, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 8680 – 8685.
- [24] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2140 – 2142.
- [25] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, K. Radacki, J. K. Schuster, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 890 – 894.
- [26] M. R. Buchner, M. Müller, S. S. Rudel, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 1150 – 1154.

Magnesium – das vielseitige Leichtmetall

**Autoren:****Prof. Dr. Matthias Westerhausen**Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Institut für Anorganische und Analytische
Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena**Dr. Sven Kriek**Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Institut für Anorganische und Analytische
Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Magnesium hat die Ordnungszahl 12 und ist das zweitleichteste Erdalkalimetall mit den drei stabilen Isotopen ^{24}Mg (78,99 %), ^{25}Mg (10,00 %) und ^{26}Mg (11,01 %). Das mittlere Isotop weist einen Kernspin von $+5/2$ auf. Dieses Metall ist silbrig-weiß (Abb. 1) und kristallisiert in der hexagonal dichtesten Packung. Es ist ziemlich reaktionsträge und reagiert bei Raumtemperatur weder mit Sauerstoff noch mit Wasser, wird aber von Säuren angegriffen. Dieses Metall schmilzt bei 650 °C und siedet bei 1090 °C . In der Natur kommt Magnesium stets in der Oxidationsstufe $+II$ vor. Wegen der positiven Elektronenaffinität existieren keine negativen



Abb. 1: Auf der Uhrglasschale: Grignard-Späne und Magnesiumgranalien; in den Schlenkgefäßen: Magnesiumpulver und aktives Rieckmagnesium; Magnesiumband unten in der Bildmitte.
(Photo: F. Pröhl, S. Kriek, Univ. Jena)

Magnesiumionen. Der Atomradius beträgt 150 pm , der van-der-Waals-Radius ist mit 173 pm nur wenig größer. Die Oxidation führt zu zweiwertigen Magnesiumkationen, die in einer oktaedrischen Umgebung einen Radius von 86 pm aufweisen. Als typisches Metall nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab und der elektrische Widerstand steigt von $39,4\text{ n}\Omega$ bei 0 °C auf $277\text{ n}\Omega$ bei 700 °C . Magnesium verbrennt mit einer gleißend hellen Flamme unter Bildung des Magnesiumoxids, die freie Standardbildungsenthalpie ΔG^0 (25 °C) von MgO beträgt 1139 kJ mol^{-1} , so wird sogar CO_2 durch Magnesium zu Kohlenstoff reduziert (Abb. 2) [1,2].

Vorkommen, Entdeckung und Gewinnung

Magnesium kommt in der Natur nicht gediegen, sondern nur in der zweiwertigen Oxidationsstufe vor, wobei die Carbonate [Magnesit oder Bitterspat MgCO_3 und Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Abb. 3)], das Halogenid [Carnallit $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], das Sulfat [Kieserit $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] und die Silikate [Olivin $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ sowie Talk $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$] die wichtigsten Minerale darstellen. Spinelle sind Oxide und weisen die Zusammensetzung MgAl_2O_4 auf. Schon in der Antike war bekannt, dass die Carbonate in der Hitze Oxide bilden, die *Erden* genannt wurden. Nach dem Aufschlännen in Wasser beobachtete man basisches (*alkalisches*) Verhalten, weshalb diese Metal-



Abb. 2: Magnesium verbrennt unter sehr greller Lichterscheinung in Trockeneis (links) und reduziert CO_2 zu Kohlenstoff (rechts, Blick in den Trockeneisblock nach der Reaktion).
(Photo: F. Pröhl, S. Kriek, Univ. Jena)

le (insbesondere Magnesium und Calcium) *Erdalkalimetalle* genannt wurden. Ein großes Magnesium-Reservoir stellt Meerwasser dar, da 17 % der gelösten Salze Magnesiumverbindungen sind. So gibt es durch die Automobilindustrie angestoßene Bestrebungen, auch in Deutschland Magnesium zu gewinnen: zwei kg können aus einem m³ Nordseewasser gewonnen werden.



Abb. 3: Dolomit, idiomorphe Rhomboeder; Fundort: Brosso Miniera, Turin, Piemont, Italien. (Photo: Mineralogische Sammlung der FSU Jena)

Schon 1755 wurde Magnesium von *Joseph Black* in Edinburgh identifiziert. Die Erstsynthese von Magnesiummetall gelang *Sir Humphry Davy* bereits 1808 in London durch Salzelektrolyse von Magnesiumhydroxid. Im Jahr 1831 isolierte *Antoine-Alexandre-Brutus Bussy* (École de Pharmacie in Paris) Magnesiummetall, indem er Magnesiumchlorid mit Kalium reduzierte. Danach löste er Kaliumchlorid mit Wasser heraus und beobachtete glänzende Magnesiumkügelchen. Zwei Jahre später entwickelte *Michael Faraday* ein elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Magnesiummetall aus den Halogeniden. In den ersten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts wurde in Deutschland für diesen Prozess Carnallit eingesetzt. Später wurde dieses Verfahren für die industrielle Magnesiumherstellung weiterentwickelt. Heute isoliert man Magnesium nach diesem Verfahren in einer Schmelzflusselektrolyse aus Magnesiumchlorid bei 800 °C mit einer Stahlkathode und einer Graphitanode. Hierfür wird gebranntes Magnesiumkarbonat mit Chlor in Anwesenheit von Kohle zu Magnesiumchlorid und Kohlenstoffmonoxid umgesetzt;

eine direkte Reduktion von MgO mit Kohlenstoff gelingt hingegen nicht. Im *Pidgeon*-Prozess wird Magnesiumoxid mit Ferrosilizium bei hohen Temperaturen reduziert. Gehandelt wird Magnesium in 8 kg schweren Barren. Auch das Recycling von Magnesiumlegierungen gewinnt zunehmend an Bedeutung [1].

Biochemie des Magnesiums

Magnesium ist ein untoxisches und essenzielles Element für alle Lebewesen. Ein Mensch enthält etwa 24 g Magnesium; die Hälfte davon ist in den Knochen an die Hydroxylapatit-Kristalle Ca₅(PO₄)₃(OH) gebunden, weitere 25 bis 30 % befinden sich in den Muskeln. Das restliche Magnesium kommt im Blut und intrazellulär vor. Der tägliche Bedarf liegt bei 250 bis 380 mg. Magnesiummangel entsteht beispielsweise durch Darmresorptionsstörungen und Alkoholismus und kann Krämpfe, Arteriosklerose sowie Herzinfarkte verursachen. Leistungssportler setzen Magnesiumsalze als Nahrungsergänzungsmittel gegen Muskelkrämpfe ein.

In Pflanzen ist Mg²⁺ (wie auch Ca²⁺) in den Zellwänden gebunden und dient zum Vernetzen von Proteinen sowie zur photosynthetischen Fixierung von Kohlenstoffdioxid. Magnesiummangel führt zum Verwelken und zur Aufhellung der grünen Blätter. Überdüngung der Böden mit kaliumhaltigen Düngern führt zur Erniedrigung der Magnesiumkonzentration in den angebauten Lebensmitteln. Für die grüne Blattfarbe sind Chlorophylle verantwortlich, Magnesium-Porphyrin-Komplexe, die bevorzugt rotes und blaues Licht absorbieren (Abb. 4). Die Magnesiumionen sind nur relativ schwach gebunden. Das Herauslösen der Magnesiumionen

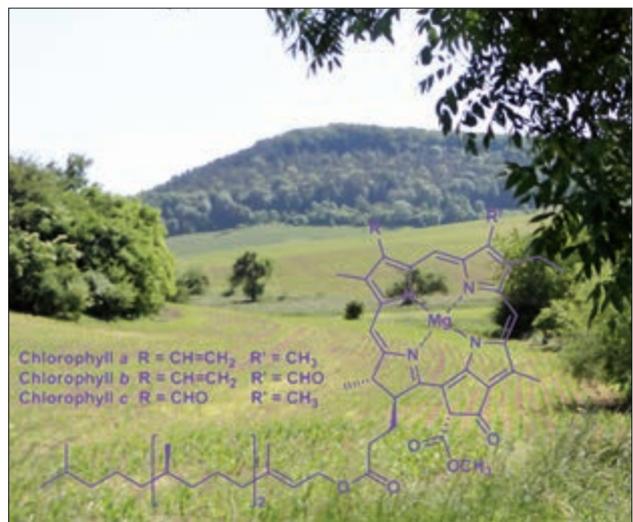


Abb. 4: Der natürliche grüne Pflanzenfarbstoff Chlorophyll. (Photo: M. Westerhausen, F. Pröhl, S. Kriek, Univ. Jena)

beim Kochen von Lebensmitteln führt zu einer olivgrünen Verfärbung. Außerdem kann das Magnesiumion durch zweiwertige Kupferionen ersetzt werden, was zu koch- und lichtstabilem Grün führt. Aus diesem Grund wurde grünes Gemüse früher gern in Kupferkesseln zubereitet [3].

Verwendung

Reduktionsmittel

Magnesiummetall ist ein probates und kostengünstiges Reduktionsmittel und wird technisch unter anderem zur thermischen Reduktion von Metallchloriden zur Herstellung oxophiler Metalle (z.B. Titan, Zirconium, Hafnium, Uran) eingesetzt und in der Eisen- und Stahlindustrie findet es als Desulfurierungs- und Desoxidationsmittel Verwendung [4]. In der organischen Synthesechemie wird die Reduktionskraft des Magnesiums unter anderem in der Pinacol-Kupplung eingesetzt.

Legierungsbestandteil

Magnesium stellt wegen seiner geringen Dichte von nur $1,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (um ein Drittel geringer als das Leichtmetall Aluminium) einen beliebten Legierungsbestandteil dar, wenn geringes Gewicht von Bedeutung ist wie beispielsweise im Fahrzeugbau, in Luft- und Raumfahrt. Ein weiterer Vorteil ist die leichte Gießbarkeit von flüssigem Metall. Allerdings ist Magnesium nicht korrosionsbeständig und deswegen ist eine Schutzschicht (aus Chrom oder Lack) notwendig. Aus diesem Grund wird Magnesium aber in der Schifffahrt verwendet: Dort schützen magnesiumhaltige Anstriche den Schiffsrumpf vor Korrosion im Salzwasser. Ein weiterer Nachteil ist das Risiko bei Bränden, da Magnesiumbrände nicht mit Wasser gelöscht werden können, sondern mit Sand erstickt werden müssen; daher rührt auch die Anwendung in Brandbomben. Aluminiumlegierungen enthalten oft 2,5 % Magnesium und knapp die Hälfte des produzierten Magnesiummetalls wird als Legierungsmittel verwendet. Ein Auto enthält etwa 15 bis 25 kg Magnesium. Weit größere Anteile werden bei der Luftfahrt zum Bau von Flugzeugen und Hubschraubern verwendet, meist als Legierung mit Aluminium, Zink, aber auch Keramik-Nanopartikeln; die leichteste heute verwendete Legierung enthält beträchtliche Mengen Magnesium und Lithium [1].

Eine weitere Legierung im Fokus heutiger Forschung sind die Wasserstoffspeichermaterialien, die sich durch Verfügbarkeit, geringe Kosten, geringe Dichte sowie hohe Wasserstoffspeicher-Kapazität auszeichnen. Hierfür werden intensiv Magnesiumlegierungen untersucht, die beispielsweise Nickel, aber auch Kobalt, Mangan und Kupfer enthalten. Die Kinetik der Wasserstoffabsorption und -desorption stellt hier eine

zentrale Fragestellung dar. Die Komplexität wird zusätzlich vergrößert, da nicht nur die Legierungszusammensetzung, sondern auch Verfahren der Herstellung und Art der Strukturierung der Legierung von großer Bedeutung sind.

Magnesiumbatterien

Der Energiebedarf der Menschheit wird in der Zukunft steigen, vor allem wegen der stark zunehmenden Elektromobilität. Aus Gewichtsgründen basieren heute viele wiederaufladbare Systeme (Akkumulatoren) auf Lithium und seinen Verbindungen. Zunehmend rückt hier jedoch Magnesium in den Fokus, da dieses Element einige Vorzüge aufweist: Es ist weltweit verfügbar, untoxisch und leicht isolierbar. Außerdem stellt es im Redoxprozess zwei Elektronen zur Verfügung. Die Forschung in diesem Bereich steht noch am Anfang, um große Energiedichten und hohe Sicherheit zu garantieren. Als Elektrolyt scheinen aus heutiger Sicht relativ inerte Etherlösungen die bestgeeignete Wahl zu sein. Außerdem stellen Kathodenmaterial und eine schwer beherrschbare Elektronenübertragungs-Kinetik zukünftige Herausforderungen dar [5].

Magnesiumorganische Chemie

Die Herstellung elementaren Magnesiummetalls ermöglichte den Einsatz dieses Elements in der magnesiumorganischen Chemie. Schon 1866 setzte *James Alfred Wanklyn* Diethylquecksilber mit Magnesium um und erhielt halogenidfreies Diethylmagnesium [6]. Einige Jahrzehnte später reagierte Philippe Barbier Magnesium mit Alkylhalogeniden [7]. Diese Reaktion wurde von Victor Grignard zur einfachen Synthese von nach ihm benannten Alkylmagnesiumhalogeniden, den Grignard-Reagenzien, weiterentwickelt [8]; ihm wurde für diese Verdienste 1912 der Nobel-Preis verliehen. In der Lösung liegt ein komplexes Gleichgewicht zwischen verschiedenen Organomagnesium-Derivaten und Magnesiumhalogenid vor, das mit Hilfe von 1,4-Dioxan zu Gunsten von Dialkylmagnesium und schwerlöslichem Magnesiumhalogenid verschoben werden kann [9]. Heteroleptische Dialkylmagnesium-Komplexe MgRR' sind über Dismutierung der entsprechenden homoleptischen Diorganyle MgR_2 und MgR'_2 zugänglich [10]. Trotz der Etablierung von Organomagnesium-Reagenzien als umgepolte Nucleophile in der Synthesechemie vor allem als Transferreagenzien (Carbanionen und Nucleophile) in Additionsreaktionen (Ketone zur Synthese von Alkoholen), Salzmetathesereaktionen (Zugang zu d-Blockmetallorganika), Kreuzkupplungen und Deprotonierungsreagenzien werden diese Verbindungen stetig weiterentwickelt und heutigen Anforderungen in der Synthesechemie angepasst [11]. Die Synthese von *Grignard*-Reagenzien aus wenig aktivierten C–X-Bindungen sowie bei tiefen Temperaturen gelingt durch den Einsatz von aktiviertem Magne-

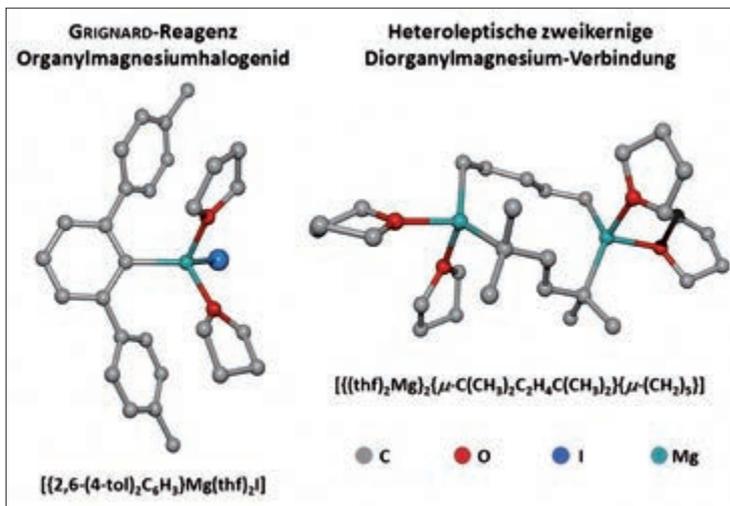


Abb. 5: Molekülstrukturen eines Grignard-Reagenzes [12] sowie eines Magnesiumdiorganyls [10].

sium Mg^* , welches über vielfältige Aktivierungsmethoden zugänglich ist (beispielsweise als *Rieke-Magnesium*) [11].

Direktes und indirektes Reduktionsmittel

Magnesiumhydrid (MgH_2) $_{\infty}$ ist eine salzartige Verbindung mit hoher Gitterenergie und großem Speichervermögen an Wasserstoff, was zum Einsatz in Wasserstoffspeichertechno-

logien führt. Molekulare, lösliche Magnesiumhydride zeigen ungewöhnliche Hydrierungsreaktionen und Selektivitäten. So lassen sich Pyridin und dessen Derivate katalytisch unter Dearomatisierung zu 1,2-Dihydropyridin umsetzen mit anschließender Hydroborierung [13].

Alkylmagnesiumverbindungen können auch Reduktionsreaktionen vermitteln: Zum einen in der direkten Reduktion als Elektronentransfer eines *Grignard*-Reagenzes und zum anderen in der indirekten Reduktion als Konsequenz einer β -Hydrideliminierung der Alkylgruppe und intermediärer Bildung von Magnesiumhydrid [10].

Im Jahr 2009 publizierte *Cameron Jones* die erste bei Raumtemperatur stabile, molekulare Magnesium(I)-Verbindung mit einer Mg–Mg-Bindung in $[\text{LMg}–\text{MgL}]$ (L = DIPPnacnac = $\text{CH}\{(\text{CMe})(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\}_2$) [14]. Trotz Stabilität durch sterischen und kinetischen Schutz der $\{\text{Mg}_2\}^{2+}$ -Einheit mittels β -Diketiminaten (L), bilden sich Addukte mit Lewis-Basen. Durch ihre Reaktivität avancierten diese subvalenten Magnesiumverbindungen schnell zu 2-Zentren-2-Elektronen-Reduktionsmitteln in homogener Phase [15].

LITERATUR

- [1] P. Enghag: *Encyclopedia of the Elements: Technical Data, History, Processing, Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, **2005**; Kap. 14, S. 315–339.
- [2] J. Emsley: *Die Elemente*, W. de Gruyter: Berlin, **1991**; S. 111.
- [3] W. Ternes: *Biochemie der Elemente*, Springer: Berlin, **2013**; Kap. 2.2, S. 37–45.
- [4] M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg: *Industrielle Anorganische Chemie*, Wiley-VCH: Weinheim, **2013**; Kap. 3.1.2.3, S.225–229.
- [5] a) J. Muldoon, C. B. Bucur, T. Gregory: Quest for Nonaqueous Multivalent Secondary Batteries: Magnesium and Beyond. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11683–11720; b) J. Song, E. Sahadeo, M. Noked, S. B. Lee: Mapping the Challenges of Magnesium Battery. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1736–1749.
- [6] a) J. A. Wanklyn: On a New Method of Forming Organo-Metallic Bodies. *J. Chem. Soc.* **1866**, *19*, 128–130; b) J. A. Wanklyn, E. T. Chapman: On Magnesium. *J. Chem. Soc.* **1866**, *19*, 141–144.
- [7] P. Barbier: Synthèse du Diméthylhepténol. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1899**, *128*, 110–111.
- [8] V. Grignard: Sur quelques nouvelles combinaisons organométalliques du magnésium et leur application à des synthèses d'alcools et d'hydrocarbons. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1900**, *130*, 1322–1324.
- [9] A. C. Cope: The Preparation of Dialkylmagnesium Compounds from Grignard Reagents. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2238–2240.
- [10] R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen: Reactivity Studies of $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{m\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]_2$: Scrambling Reactions and Diverse Reactions with Dichlorophenylphosphane. *Organometallics* **2016**, *35*, 3861 – 3869.
- [11] S. Krieck, M. Westerhausen in T. P. Hanusa (Ed.): *The Lightest Metals: Science and Technology from Lithium to Calcium (Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry)*, Wiley: Chichester, **2015**, Part 3, p. 213–229: Reimagining the Grignard Reaction.
- [12] S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen: Mechanistic Elucidation of the Formation of the Inverse Ca(I) Sandwich Complex $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\mu\text{-C}_6\text{H}_3\text{-1,3,5-Ph}_3)\text{Ca}(\text{thf})_3]$ and Stability of Aryl-substituted Phenylcalcium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12492 – 12501.
- [13] J. Intemann, M. Lutz, S. Harder: Multinuclear Magnesium Hydride Clusters: Selective Reduction and Catalytic Hydroboration of Pyridines. *Organometallics* **2014**, *33*, 5722 – 5729.
- [14] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch: Stable magnesium(I) compounds with Mg–Mg bonds. *Science* **2007**, *318*, 1754 – 1757.
- [15] S. Krieck, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen: Subvalent Organometallic Compounds of the Alkaline Earth Metals in Low Oxidation States. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 197 – 216.

„Ja Kalzium, das ist alles!“



Autoren:

Prof. Dr. Sjoerd Harder

Anorganische und Metallorganische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg



Dr. Christian Färber

Anorganische und Metallorganische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg

Völlig gleich, ob es sich um das Lesen dieses Beitrages handelt, den ultimativen Genuss eines exquisiten Glases Rotwein oder gar das Erlebnis der Aromenvielfalt einer edlen kubanischen Zigarre: Ohne Calcium geht nichts! Geringste Konzentrationsänderungen von Ca^{2+} innerhalb unserer Zellen sind die Grundlage für all unsere Sinne, unsere Bewegungen und das Funktionieren unseres Gehirns. Es war der in Frankfurt geborene Otto Loewi, der 1959 das inzwischen viel zitierte „Ja Kalzium, das ist alles!“ ausrief. Loewi (1873-1961) entdeckte 1921 an der Universität Graz die chemische Weiterleitung von Nervenimpulsen und erhielt 1936 zusammen mit Henry Dale den Nobelpreis für die Entdeckung der Neurotransmitter. Obwohl Neurotransmitter wie Acetylcholin rein organisch sind, bewirken elektrische Nervenimpulse kurzzeitige Calciumströme, die letztendlich die Ausschüttung der Botenstoffe aus Vorratsspeichern regulieren. Die extrem vielseitige Rolle von Calcium als lebenswichtiges Element ist heute durch eine große Zahl an biochemischen Rollen belegt, wie beispielsweise Bildung von sowohl harten als auch weichen Strukturen, intrazelluläre Prozesse, Signalübertragungen und als Kofaktor für eine Vielzahl von Proteinen und Enzymen [1].

Vorkommen

Calcium gehört zu den häufigsten Elementen der Erde und ist mit 3,4% nach Fe und Al das dritthäufigste Metall in der Erdkruste [2]. Aufgrund seiner niedrigen Elektronegativität findet man es in der Natur ausschließlich in kationischer Form (Ca^{2+}) als Carbonat, Sulphat, Silicat, Phosphat oder

Fluorit. Die schwere oder nahezu völlige Wasserunlöslichkeit der meisten Calciumsalze ist mit ein Grund, warum gigantische Gebirgsketten aus Calciumerzen bestehen. Auch die Tatsache, dass Calcium in Form von Zement ganze Gebäude zusammenhält und Bausubstanz für viele Biomaterialien wie Skelette, Muscheln und Zähne bildet, ist hierauf zurückzuführen.

Calcium kommt meist als CaCO_3 in der Form von Calcit (Kalkstein oder Kalkspat, Marmor, Kreide oder Muschelkalk) vor, seltener als Aragonit oder das sehr seltene Vaterit. Besonders rein ist der auf Island vorkommende Kalkspat, auch Doppelspat genannt, weil er eindrucksvoll das Phänomen der Doppelbrechung zeigt und daher zur Herstellung von Prismen benutzt wird (beispielsweise das zur Polarisation genutzte Nicolsche Prisma). Die reversible Umsetzung des wasserunlöslichen Calciumcarbonats in das wasserlösliche Calciumbicarbonat, $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ist nicht nur die Grundlage für prächtige Tropfsteinbildungen, sondern auch für hohe wirtschaftliche Schäden in Form von Kalkablagerungen in Wasserrohren, Haushaltsgeräten und diversen Anlagen.

Auch als $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips) gibt es große natürliche Calciumvorkommen, die in verschiedenen, wunderschönen Erscheinungsformen auftreten können, wie beispielsweise das Marienglas (auch bekannt als Selenit, Frauenglas oder Spiegelstein) oder die Wüstenrose. Die größten und eindrucksvollsten Selenitkristalle mit bis zu 14 Metern Länge findet man in der „Cueva de los Cristales“ (Naica, Mexico), einer menschenfeindlichen Höhle fast 300 Meter unter der Erdoberfläche. Die größeren Kristalle sind über einen Zeitraum von 1 Million Jahre gewachsen [3]. Extreme Bedingungen wie hohe Temperatur (45-50 °C) und Luftfeuchtigkeit (90-100 %) verhindern das Verdunsten von Schweiß und erfordern daher für den Menschen spezielle Schutzmaßnahmen. Obwohl Kristalle normalerweise spröde sind und sich leicht spalten, aber nicht wie Metalle biegen lassen, sind Gipskristalle (Selenit) überraschend biegsam. Deshalb kommt Selenit in der Natur auch als stark gebogene Gipslocke vor. Heutzutage wird Gips nicht mehr abgebaut, sondern hauptsächlich durch Rauchgasentschwefelung produziert.

Da Gips fast überall reichlich vorkommt, war er nie ein umstrittener Rohstoff. Diese weitgehende machtpolitische Bedeutungslosigkeit führte zum Sprichwort „Erzähl mir nichts vom Gipskrieg“, um jemandem auf ironische Art und Weise klarzumachen, dass man nicht über etwas spricht, das es nicht gibt [4]. Im weitesten Sinne gilt dies auch für das Element Calcium. Es ist weltweit überall verfügbar, und daher gibt es keine Monopole auf dieses häufige, weitverbreitete Metall.

Entdeckung und Eigenschaften

Joseph Black (1728-1799), der Entdecker des Kohlendioxids aus dem schottischen Edinburgh, konnte zeigen, dass beim Brennen von CaCO_3 ein neues, leichteres weißes Pulver und CO_2 entstehen [1]. Da es unmöglich war, den gebrannten Kalk (CaO) weiter zu zersetzen, wurde er fälschlicherweise für ein Element gehalten. Das Element Ca in seiner metallischen Form konnte wie so viele der elektropositiveren

Elemente erst nach der Entdeckung der Elektrizität isoliert werden. Humphrey Davy (1778-1829), ein Begründer der modernen Chemie und Professor für Chemie an der Royal Institution in London, gelang es erstmals, durch Elektrolyse von geschmolzenen Salzen Alkali- und Erdalkalimetalle darzustellen, und isolierte so 1808 metallisches Calcium. In sehr reiner Form bildet Calcium kubische Kristalle mit ausgeprägtem Metallglanz und leichtem Gelbstich. Heutzutage wird Calcium meist durch ein aluminothermisches Verfahren hergestellt: $4 \text{CaO} + 2 \text{Al} \rightarrow 3 \text{Ca} + \text{CaAl}_2\text{O}_4$ [2] Die Reduktion von CaO mit H_2 gelingt nicht, und Versuche, es mit Kohlenstoff zu reduzieren, ergeben das synthetisch wichtige CaC_2 .

Metallisches Ca reagiert nur schwach mit Wasser unter H_2 -Bildung und verbrennt an der Luft zu CaO und Ca_3N_2 . Es löst sich wie die Alkalimetalle in Ammoniak mit tiefblauschwarzer Farbe als Ammoniakat $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$, welches beim Aufkonzentrieren der Lösung goldglänzende Kristalle bildet.



Abb 1. Mitte: Hochreine Ca-Kristalle. Von links oben im Uhrzeigersinn: Doppelbrechender Doppelspat; Riesige Selenit Kristalle aus der Naica Mine in Mexico (man beachte den Mann rechts unten im Bild, Photo: A. E. S. Van Driessche); Stark gebogene Gipslocke; Wüstenrose. (Sjoerd Harder, Univ. Erlangen-Nürnberg)

Anwendung

Historisch gesehen liegt die Gewinnung von CaCO_3 und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ schon Tausende von Jahren zurück. Das beim Brennen entstehende CaO oder das kristallwasserfreie (oder -arme) CaSO_4 waren schon immer eine wichtige Bausubstanz und sind auch heute noch in der Baustoffindustrie nicht mehr wegzudenken. Die wohl bekannteste Spezialanwendung für CaSO_4 als medizinischer Gips ist unter anderem auf die leichte Verarbeitung, die schnelle Trocknung und die passend klinisch-weiße Farbe zurückzuführen. Die unübliche Biegsamkeit der Gips-Kristalle (siehe oben) spielt sicherlich auch eine entscheidende Rolle beim Tragekomfort von solchen Gipsverbänden, die wesentlich elastischer sind als Beton. Heutzutage ist der Gipsverband weitgehend durch Kunststoffschienen ersetzt worden, wobei die Steifheit dieser Schienen durch rasche Entwicklungen in der Polymerchemie maßgeschneidert werden konnten.

Eine schnellwachsende Forschungsrichtung ist die der Biomineralisierung [5]. Einfache Ca-basierte Biomineralien be-

stehen oft aus komplexen Strukturen mit einer sehr präzisen architektonischen Ordnung über einen großen Skalenbereich. Ihre beeindruckende Architektur ist verantwortlich für die ausgezeichnete Stabilität und Belastbarkeit, die diejenige von synthetischen Materialien übertrifft. Das Geheimnis der überlegenen Eigenschaften liegt in der organisch-anorganischen Hybridstruktur. Zum Beispiel ist Perlmutt, welches zu 95% aus Aragonit (CaCO_3) besteht, circa 3000 mal belastbarer als das brüchige Aragonit selbst. Die Synthese von Biomineralien ist stark abhängig von einer biologischen Komponente wie Biomakromolekülen, welche die Mineralisierung und den Aufbau regulieren. Es ist von höchster Bedeutung, die Mechanismen, die zur Bildung von erwünschten und unerwünschten Biomineralien führen, zu verstehen.

Hundert Jahre nach der Entdeckung der Grignard-Magnesium-Reagenzien entwickelt sich jetzt auch die Calciumorganyl-Chemie. Diese junge, stark wachsende Forschungsrichtung bietet interessante Perspektiven in der Polymerchemie oder der Katalyse [6]. Der Grund, warum die Calciumorganyl-Chemie lange im Dornröschenschlaf lag, ist vor allem auf den schwie-

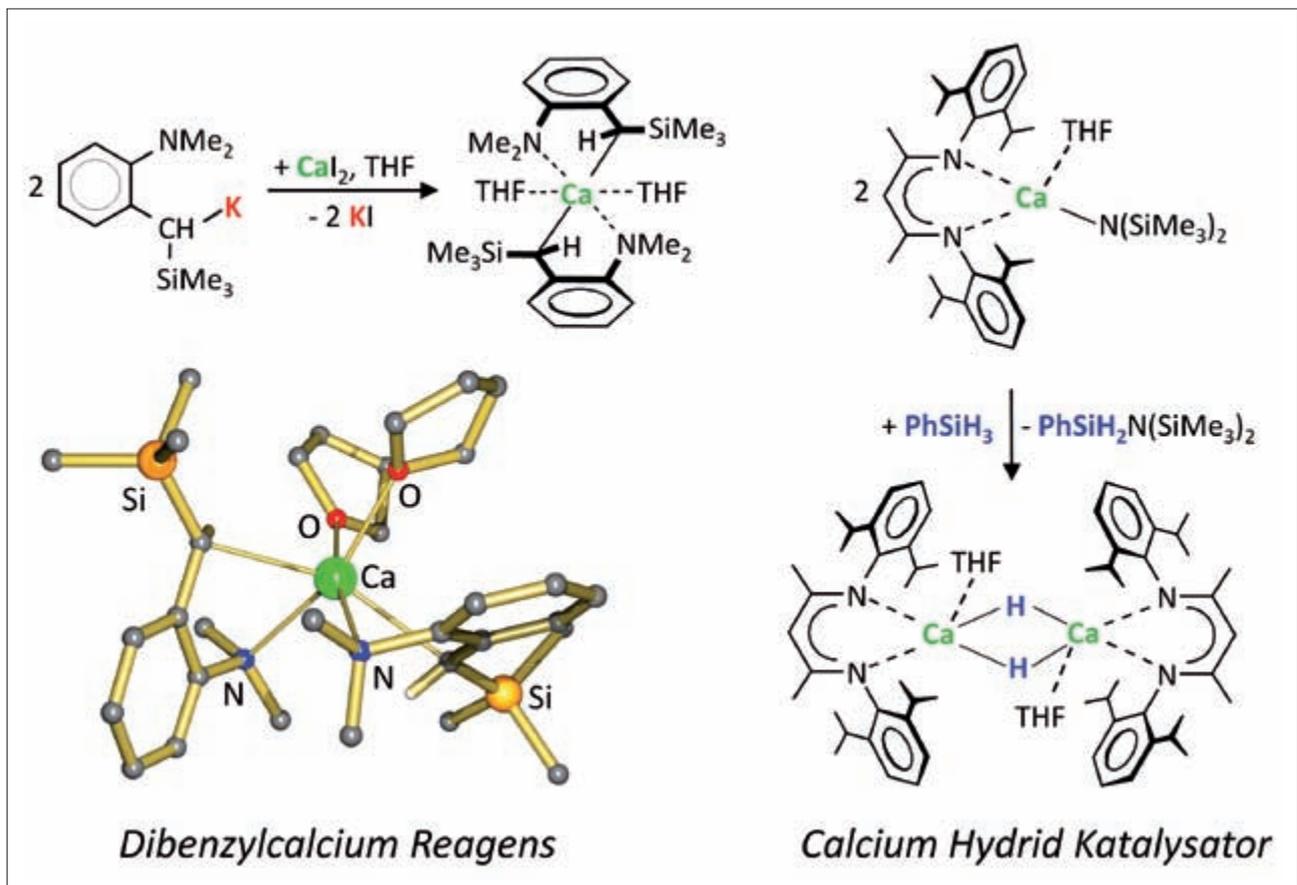


Abb 2. Links: Herstellung und Struktur eines Dibenzylcalcium-Komplexes nach der Salz-Metathese-Route. Rechts: Herstellung eines Calciumhydrid-Komplexes, stabilisiert von bidentatem β -Diketiminat Liganden. (Sjoerd Harder, Univ. Erlangen-Nürnberg)

rigen synthetischen Zugang zu hochreaktiven CaR_2 -Verbindungen (R = Alkyl oder Aryl) zurückzuführen. Das Problem der Ca-Grignard Synthese, $\text{R-X} + \text{Ca} \rightarrow \text{R-Ca-X}$ (X = Cl, Br, I), liegt häufig in der niedrigen Reinheit und Oberflächenreaktivität des Ca-Metalls, aber auch in der sehr hohen Reaktivität von R-Ca-X selbst. Dies führt zu Zersetzungsreaktionen wie etwa Ether-Spaltung oder Wurtz-Kupplung: $\text{R-Ca-X} + \text{R-X} \rightarrow \text{R-R} + \text{CaX}_2$.

Die Synthese von wohldefinierten, hochreaktiven Benzylcalciumverbindungen gelang durch die Reaktion von reinen Kaliumbenzyl-Vorstufen mit CaI_2 , eine Reaktion die als Salz-Metathese bekannt ist. Heutzutage kann man auch in bestimmten Fällen Ca-Grignard-Verbindungen synthetisieren und isolieren [7]. Wichtig ist eine effiziente Aktivierung des Ca-Metalls, niedrige statt hohe Reaktionstemperaturen und Arylhalogenide als Substrat, um Wurtz-Kupplung zu minimieren. Synthetischer Zugang zu hochreaktiven Ca-Organylen erlaubten ihren Einsatz als Katalysatoren in der lebenden und stereoselektiven Styrolpolymerisation und später auch in der Alkenhydrosilylierung und -hydrierung, wo Cal-

ciumhydrid-Intermediate eine Schlüsselrolle in der Katalyse spielen. Auch die Alkenhydroaminierung, -hydrophosphinierung und -hydroborierung sowie eine Vielzahl anderer Reaktionen können heutzutage Ca-katalysiert ablaufen. Obwohl Ca nicht über substrataktivierende *d*-Orbitale verfügt, gibt es ein schnellwachsendes Einsatzgebiet für derartige Erdalkalimetall-Katalyse. Aufgrund des niedrigen Preises und der Ungiftigkeit von Ca-Katalysatoren gewinnt die Calcium-Katalyse immer mehr an Bedeutung. Neben der beschränkten Toleranz für funktionelle Gruppen sind noch weitere Hürden zu überwinden, aber die Ca-(und abgeleitete Mg, Sr oder Ba) Katalyse stellt eine attraktive Alternative zu den Edelmetall-Katalysen dar. In diesem relativ jungen Forschungsgebiet sind auch in den nächsten Jahrzehnten viele spannende Entwicklungen zu erwarten.

LITERATUR

- [1] A. K. Campbell, *Intracellular Calcium*, John Wiley and Sons, **2015**.
- [2] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 102. Auflage, **2007**, Walter de Gruyter, Berlin.
- [3] A. E. S. Van Driessche, J. M. Garcia-Ruiz, K. Tsukamoto, L. D. Patino-Lopez, H. Satoh, *PNAS* **2011**, *108*, 15721.
- [4] T. Hofmeier *Achtung Gipser. 100 Jahre Grassi & Co. AG in Basel*. 2. Aufl. Books on Demand, Norderstedt 2009, S. 16.
- [5] (a) M. Epple, *Biomaterialien und Biomineralisation - Eine Einführung für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure*, Teubner Verlag **2003**.
(b) H. Cölfen, *Nature Materials* **2010**, *9*, 960.
- [6] (a) S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852. (b) A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. A. Procopiu, *Proc. R. Soc. A* **2010**, 466, 927.
(c) M. R. Crimmin, M. S. Hill, *Topics in Organometallic Chemistry*, Ed. S. Harder, **2013**, vol. 45, p. 191.
- [7] (a) R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 609. (b) M. Westerhausen, J. Langer, S. Kriek, R. Fischer, H. Görls, M. Köhler, *Topics in Organometallic Chemistry*, Ed. S. Harder, **2013**, vol. 45, p. 29.

Bor: Das fünfte Element – kleiner Nachbar von Kohlenstoff?



Autorin:

Prof. Dr. Barbara Albert

Technische Universität Darmstadt
Anorganische Chemie

Einleitung

Bor, B, führt scheinbar ein Nischendasein, wenn man vielleicht davon absieht, dass gleich mehrere Bor-Chemiker den Nobelpreis erhalten haben: William Lipscomb, Herbert C. Brown und Roald Hoffmann. Das Element mit der Ordnungszahl fünf ist zwar ein essentieller Baustein von Materialien, ohne die man keine modernen Windräder bauen würde (aus $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bestehen beispielsweise die stärksten Magnete, die wir kennen, Abb. 1 links), und von Molekülen, die als Pharmazeutika eine wichtige Rolle spielen, wie Bor-

tezomib gegen Leukämie (oder Crisaborol gegen Hautkrankheiten, Abb. 1 rechts), ist aber zugleich für viele Menschen ein Exot und aus dem Schulunterricht nur als kleiner oder linker Nachbar vom Kohlenstoff in Erinnerung.

Das mag an seiner Stellung im Periodensystem liegen: Drei Valenzelektronen pro Atom bei vier zur Verfügung stehenden Orbitalen sind zu wenig, um für eine konventionelle Nichtmetallchemie zu stehen. Das vergleichsweise kleine Atom assembliert sich zu komplizierten Kristallstrukturen im Festkörper oder verursacht ungewöhnliche Moleküle mit Elektronenmangel-Bindungen. Die berühmten Wade-Regeln für Mehrzentren-Bindungssysteme helfen, um die Bindung zu verstehen. Boratome finden sich als „Lückenfüller“ von superharten metallischen Werkstoffen, und auch bei wissenschaftlich wie wirtschaftlich ausgesprochen wichtigen Reaktionstypen wie der Hydroborierung und Suzuki-Kopplung sind sie in den Zwischenprodukten präsent.

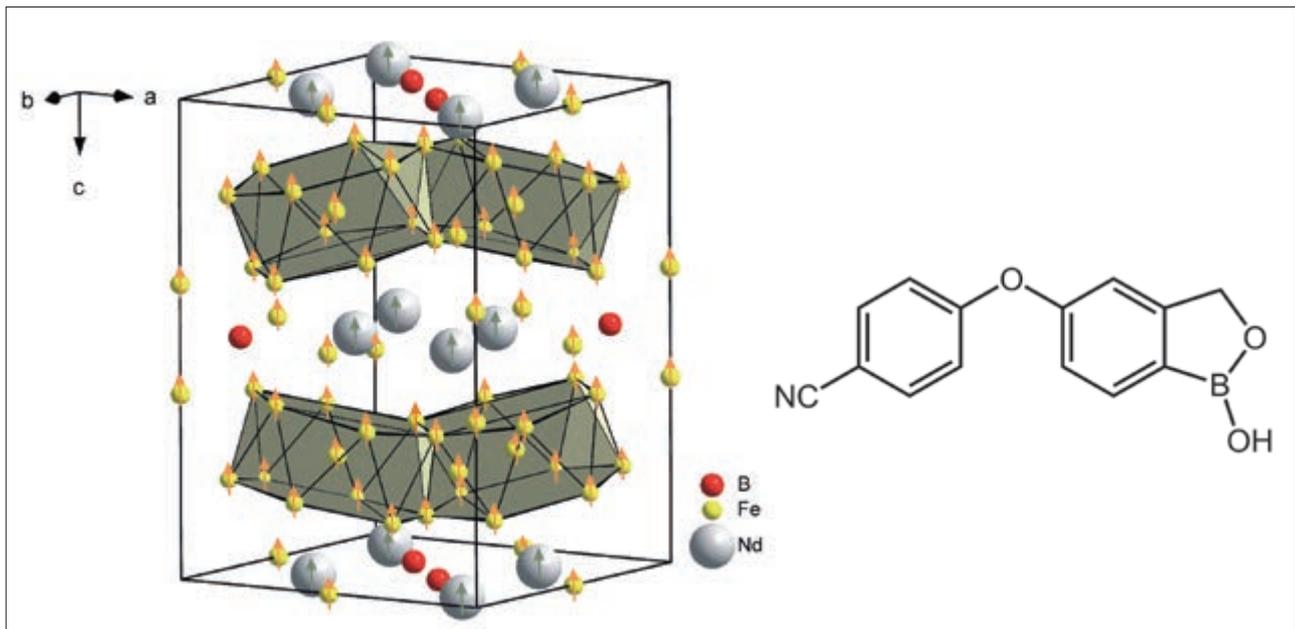


Abb. 1 Links: Nur, wenn nichtmagnetisches Bor zugegen ist, kristallisieren Neodym und Eisen gemeinsam als stark ferromagnetische Verbindung mit besonderer Struktur: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; rechts: Crisaborol, ein Phosphodiesterase-4-Hemmer, zurzeit im Zulassungsverfahren gegen entzündliche Hautkrankheiten (Abbildungen: Arbeitsgruppe B. Albert, TU Darmstadt).

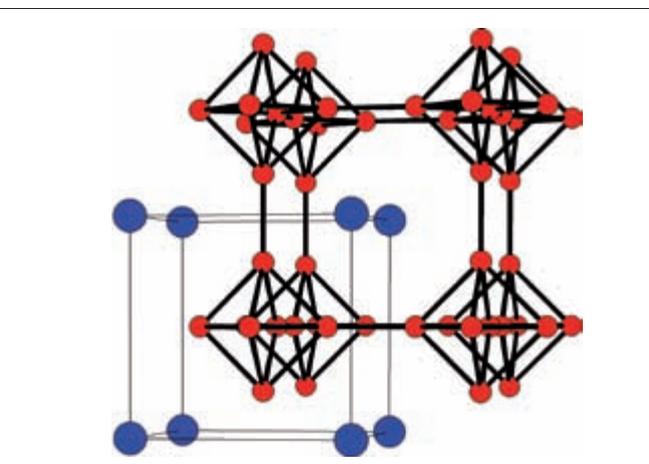
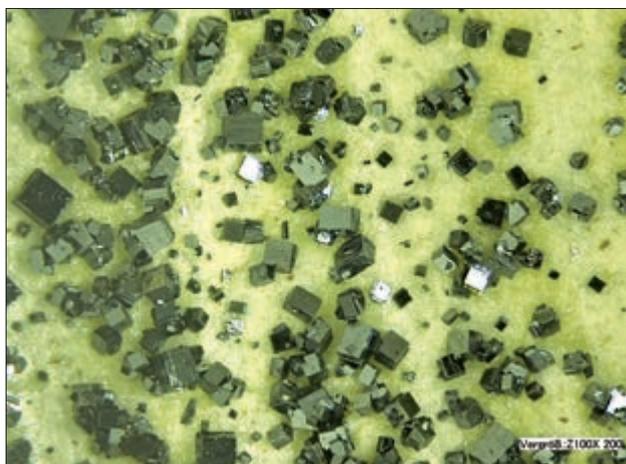


Abb. 2 Links: Kristalle von EuB_6 (Photo: Murat Gürsoy, Martin Bitsch); rechts: Kristallstruktur von EuB_6 mit einem Boratom-Netzwerk verknüpfter Oktaeder (rot: Bor-Atome, blau: Europium-Atome) (Abbildungen: Arbeitsgruppe B. Albert, TU Darmstadt).

Charakteristika

Zwischenprodukt oder „Lückenfüller“ ohne besondere Funktion? Bor stabilisiert einzigartige Strukturen und diese sind die Voraussetzung für ungewöhnliche Charakteristika. Der Elektronenmangel, der nichtmetallische, unedle Charakter und die Neigung zur Ausbildung kovalenter Bindungen machen die Relevanz vieler chemischer Substanzen, die Bor enthalten, aus. Die Allotrope von Bor – es gibt mindestens vier gesicherte und ca. 17 in der Literatur beschriebene – und viele Metallboride sind Refraktärmaterialien, hart und hochschmelzend. Besonders stabil ist Europiumhexaborid, EuB_6 , bis $T > 2700 \text{ K}$ (Abb. 2 links).

Bis heute streitet man sich darum, welche der Elementmodifikationen die im Grundzustand stabile Form ist. Auch die Anzahl intrinsischer und extrinsischer Defekte in Bor, welche physikalische Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit stark beeinflussen, bleibt für die meisten Proben elementaren Bors ein Geheimnis. Deshalb wird es manchmal als Halbleiter und manchmal als Halbmetall beschrieben, ebenso schwanken die Angaben zu seiner Härte und seinem Schmelzpunkt.

Das B-Besondere: es ist das einzige Nichtmetall der 13. Gruppe – und (außer Wasserstoff und Helium) das leichteste Nichtmetall, das wir kennen. Mit nur drei Valenzelektronen müssten Bor-Atome eigentlich der sogenannten (8-N)-Regel folgend fünf Bindungen eingehen oder B^{3+} - oder B^{5-} -Ionen bilden. Das alles ist ungünstig oder sogar unmöglich – und als Folge sehen wir eine Vielzahl ungewöhnlicher Bindungs- und Koordinationssituationen. Vielfach zeigen die Strukturen wunderschöne, hochsymmetrische Deltaeder wie das Ikosaeder (Abb. 3, links) oder das Oktaeder (Abb. 2, rechts).

Grundlagen und Anwendung

Faszinierende Polyeder, die man eigentlich schon seit Platon kennt, sind also typisch und wohlbekannt für die Chemie borreicher Verbindungen [1]. Neuartig hingegen ist die Dreifachbindung zwischen zwei Boratomen in bei Raumtemperatur stabilen Borinen [2], von der man lange glaubte, dass es sie nicht geben kann (Abb. 3, rechts).

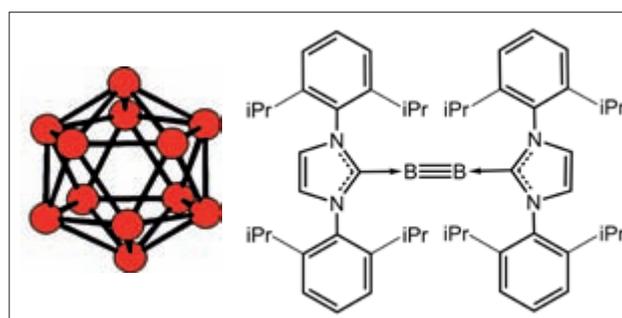


Abb. 3 Links: Ikosaeder aus zwölf Bor-Atomen, eine Baueinheit in α -rhomboedrischem Bor, borreichen Boriden oder auch Dodekahydriddodekaboraten $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$; rechts: bei Raumtemperatur stabiles, durch sterisch anspruchsvolle Substituenten geschütztes Diborin (Abbildungen: Arbeitsgruppe B. Albert, TU Darmstadt).

Schlagzeilen machen Borverbindungen immer wieder. 2001 fand man heraus, dass Magnesiumdiborid, MgB_2 , supraleitend unter 39 K ist – es handelt sich also um die Substanz, die unter den bis heute bekannten metallischen Supraleitern die höchste Sprungtemperatur aufweist. Breite Anwendung fanden diese Supraleiter noch nicht, auch wenn es Prototypen gibt, die in Magnetresonanztomographie-Magneten funktionieren, also Anwendung in der Medizin finden könnten [3].

Angewendet wird hingegen die „natürliche“ Chemikalie Borsäure, $B(OH)_3$ – und zwar zum Konservieren von Kaviar. Als Mineral heißt sie Sassolit und kommt in großen Mengen in der Türkei und in Kalifornien vor. Heute sind Borsäure, Borate und Perborate, bei denen es sich früher um für die Industrie (z.B. Waschmittel, Kosmetik, Glas) produzierte, auch kommerziell bedeutsame Produkte handelte, in ihrer Verwendung durch EU-Gesetze stark eingeschränkt. Selbst die Verwendung des Minerals Borax, $[Na(H_2O)_4]_2[B_4O_5(OH)_4]$ ist nicht unumstritten, sowohl für den Einsatz beim Schmieden von Damaszener Stahl (heute eher selten) als auch bei beliebten Mitmach-Experimenten wie „Slime selber machen“ (in Kinderlaboren nicht selten). Borax gab Bor seinen Namen: „burä“ aus dem Persischen und „buraq“ aus dem Arabischen soll „Glänzen“ heißen, und der Name kommt von der Verwendung von Borax als Flussmittel.

Andere Borchemikalien wie Bornitrid, BN, oder Borcarbid, $B_{13}C_2$ („ B_4C “) werden durchaus weiter eingesetzt, beispielsweise als weiche Keramiken und Pigmente in der Kosmetik oder als harte (technische, ballistische) Hochleistungskeramiken. Und Natriumtetrahydridoborat, $NaBH_4$, ist sowohl ein wohlgelittenes Reduktionsmittel in der Chemie als auch – in neuerer Zeit – ein potenzieller Wasserstoffspeicher. Viele andere Einsatzgebiete von Borverbindungen als energierelevante Werkstoffe sind denkbar, zum Beispiel als Hochtemperatur-Thermoelektrika.

LITERATUR

- [1] B. Albert, H. Hillebrecht, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 8640
- [2] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, Science 2012, 336, 1420
- [3] www.columbussuperconductors.com

Gallium – Cluster, Licht und Neutrinos

Entdeckung

Die Existenz eines höheren Homologen des Elements Aluminium wurde sowohl von *D. Mendelejeff* [1] als auch von *L. Meyer* [2] in ihren ersten Veröffentlichungen 1869/1870 über das Periodensystem der Elemente vorhergesagt. Dem französischen Chemiker *Lecoq de Boisbaudran* gelang es kurz darauf als Erstem, das von *Mendelejeff* und *Meyer* als Eka-aluminium bezeichnete Element in reiner Form durch Elektrolyse einer ammoniakalischen Galliumsulfatlösung an einer Platinelektrode darzustellen [3]. Zu Ehren seines Vaterlandes gab *Lecoq de Boisbaudran* dem neu dargestellten Element den Namen Gallium.

Autor:

Prof. Dr. Andreas Schnepf
Institut für Anorganische Chemie
Universität Tübingen



Herstellung und Eigenschaften

Da Gallium nicht in „eigenen“ Mineralien vorkommt, aus denen es preiswert gewonnen werden könnte, blieb es bis 1915 unbeachtet. Erst als *F. G. McCutcheon* Ausschwitzungen von bleihaltigen Rückständen einer zweifach durchge-

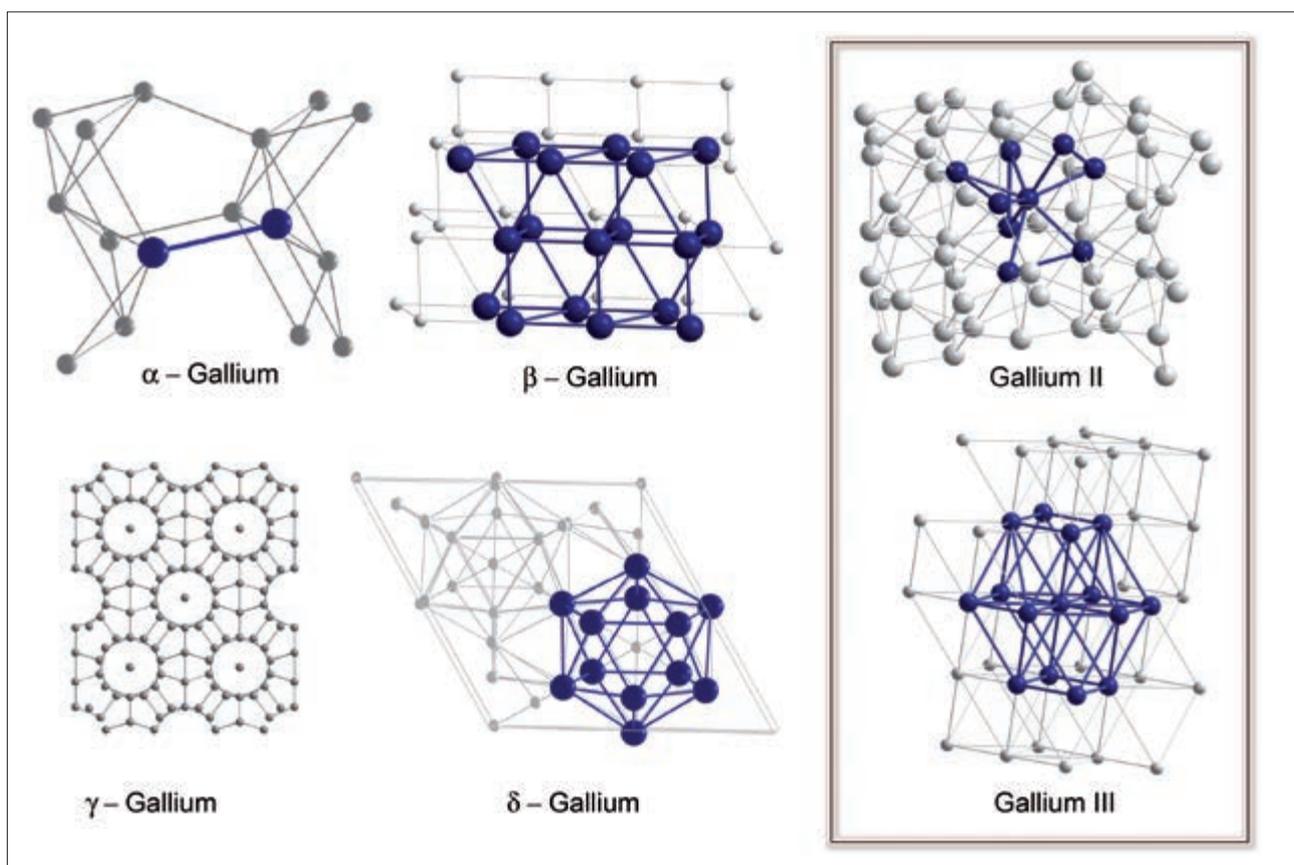


Abb. 1: Ausschnitte aus den Normaldruckmodifikationen α -, β -, γ - und δ -Gallium sowie den Hochdruckmodifikationen GaII und GaIII; typische Struktur motive, wie sie auch in Clusterverbindungen gefunden werden, sind hervorgehoben. Bei sehr hohem Druck wird eine weitere Hochdruckmodifikation, GaIV gefunden, bei der eine für Metalle wie Aluminium typische kubisch dichteste Kugelpackung realisiert wird [7]. (Andreas Schnepf, Univ. Tübingen)

fürten Zinkdestillation als stark Gallium- und Indium-haltig erkannte [4], wurde eine neue Gallium-Quelle erschlossen, die jedoch mit der Einstellung des Verfahrens der zweifachen Zinkdestillation wieder versiegte. Heute wird Gallium vor allem bei der Aluminiumherstellung als Nebenprodukt erhalten [5] und auch das Recycling wird immer wichtiger, vor allem da der Bedarf an Gallium durch die aktuellen Entwicklungen im Bereich der Halbleitertechnik (siehe unten) immer größer wird.

Aufgrund der schlechten Verfügbarkeit und des dadurch resultierenden hohen Preises war das Interesse an dem Element Gallium und seiner Chemie – auch im industriellen Bereich – lange Zeit gering. Außerdem reihten sich die Eigenschaften der Verbindungen des Galliums in die typische Chemie der Elemente der III. Hauptgruppe des Periodensystems ein. Deshalb waren wenig Überraschungen zu erwarten, und somit beschäftigten sich die Chemiker eher mit den Besonderheiten der leichteren und schwereren Homologen des Galliums [6]. In Lehrbüchern ist diese Eigenschaft durch den Satz gekennzeichnet: „Gallium zeigt in seinem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem leichteren Gruppenhomologen, dem Aluminium [5]. Tatsächlich sind sowohl die Ionen- als auch die Kovalenzradien beider Elemente sehr ähnlich. Gallium nimmt jedoch durch seine Stellung im Periodensystem als erstes Element mit abgeschlossener d-Schale eine Sonderstellung ein. So gehört Gallium zu den Elementen mit den größten Flüssigkeitsbereichen (30 – 2300°C) und weist als Metall im Gegensatz zu Aluminium eine ungewöhnliche Vielzahl an Elementstrukturen auf, in denen zum Teil molekulare Strukturen ausgebildet werden (Abbildung 1). So findet man zum Beispiel in der Normaldruckmodifikation α -Ga kurze Ga-Ga-Abstände von 245 pm und eine Koordinationszahl der Galliumatome von sieben (1+2+2+2) weshalb α -Ga auch gerne als molekulares Metall mit Ga_2 -Hanteln beschrieben wird.

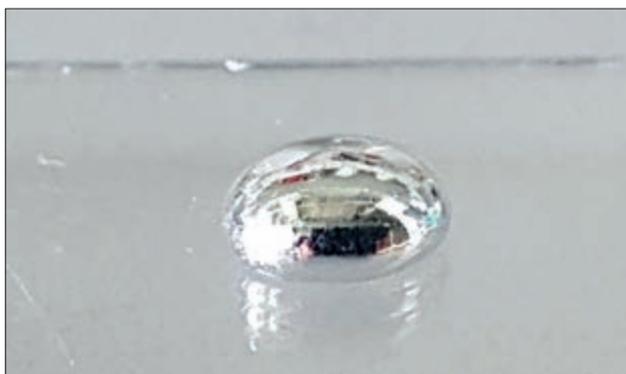


Abb. 2: Flüssiger Galliumtropfen auf einem Glasobjektträger bei 23°C (Andreas Schnepf, Univ. Tübingen)

Trotz dieser molekularen Strukturen besitzt elementares Gallium eine zu elementarem Eisen vergleichbar hohe elektrische Leitfähigkeit. Beim Schmelzen tritt ähnlich dem Silizium eine Volumenkontraktion auf und flüssiges Gallium neigt zur Unterkühlung, d.h. flüssiges Gallium bleibt auch für längere Zeit bei Raumtemperatur flüssig (Abbildung 2). Legierungen mit Aluminium sind aufgrund der Schmelzpunkt-erniedrigung bei Raumtemperatur flüssig und können z.B. als Sperrflüssigkeit eingesetzt werden. Die in den Elementmodifikationen gefundenen Struktur motive finden sich auch im Bereich metallreicher metalloider Clusterverbindungen (siehe unten).

Technische Anwendungen

Mit der Entdeckung der Halbleitereigenschaften der Verbindungen des Typs GaE (E = N, P, As, Sb) nahm das Interesse an der metallorganischen Chemie des Galliums stetig zu, da sich diese Verbindungen als Ausgangsmaterialien in MOCVD Verfahren (*metallorganische chemische Gasphasenabscheidung*) zur Synthese von technisch wichtigen Halbleitermaterialien einsetzen lassen. So sind Galliumnitrid(GaN)-basierte Materialien (Abbildung 3) die Basis für die blaue Leuchtdiode (kurz LED von light emitting diode) und 2014 wurden Isamu Akasaki, Hiroshi Amano und Shuji Nakamura für die bahnbrechende Entwicklung dieser LED's mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Eine weitere Besonderheit von Gallium ist, dass das ^{71}Ga Isotop mit Sonnenneutrinos zu ^{71}Ge reagieren kann, ein Umstand, der zum Nachweis des Neutrinoflusses in zwei Großexperimenten (GALLEX [9] und SAGE [10]) ausgenutzt wurde. Bei diesen Experimenten kam es dabei zur größten Anhäufung von Gallium; so wurde für GALLEX 30.3 Tonnen und für SAGE ca. 30 Tonnen Gallium verwendet. Die Isolierung der wenigen Germaniumatome aus dem riesigen Überschuss an Galliumatomen gelang unter Ausnutzung der unterschiedlichen Eigenschaften der Chloride.

Ungewöhnliche Oxidationsstufen

All die bisher beschriebenen Entwicklungen sind auf die Chemie des dreiwertigen Galliums beschränkt, obwohl bereits *Lecoq de Boisbaudran* darauf hinwies, dass Galliumhalogenide stabile Verbindungen in niedrigen Oxidationsstufen (< 3) bilden [11]. Herstellen lassen sich die Halogenide in der Oxidationsstufe +2 durch Reaktion von GaX_3 mit elementarem Gallium im Rahmen einer Komproportionierungsreaktion. Auch hier offenbart Gallium ungewöhnliche Eigenschaften. So sind die Halogenide der formalen Oxidationsstufe

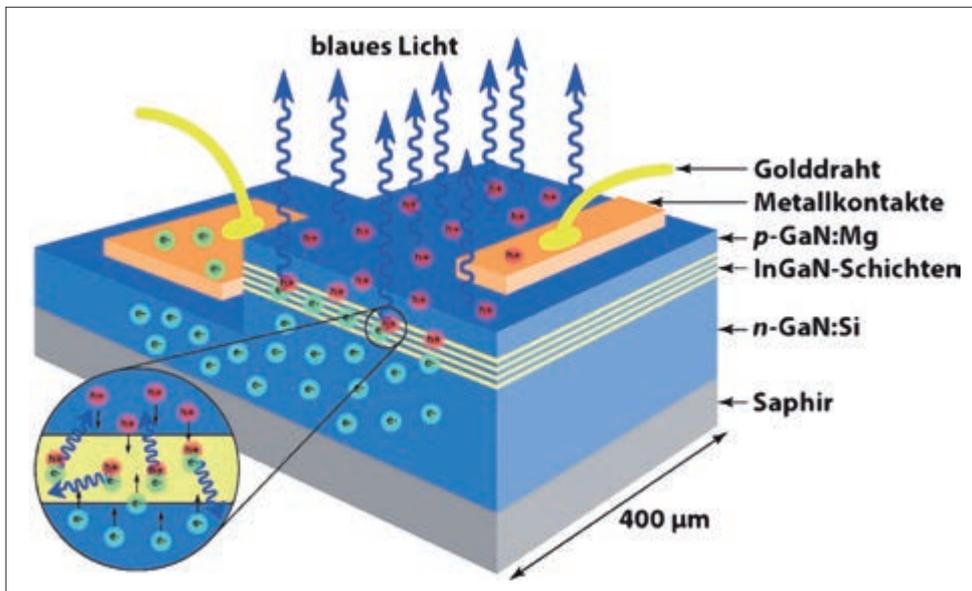


Abb. 3: Prinzip der Emission von blauem Licht durch eine GaN-basierte LED. (Wiedergegeben aus Literatur [8].)

+II z.B. Ga_2Cl_4 gemischtvalent, d.h. aus Ga^+ und GaCl_4^- aufgebaut. Ausgehend davon lassen sich jedoch durch Reaktion mit Lewis Basen Ga(II) Verbindungen wie $\text{LGaCl}_2\text{-GaCl}_2\text{L}$ (L = Dioxan) mit direkter Ga-Ga Bindung erhalten. Eine einfache Variante zur Herstellung von Monohalogeniden wurde von Green *et al.* vorgestellt [12]. So reagiert flüssiges Gallium mit einem Äquivalent Iod in Toluol im Ultraschall bei ca. 35°C zu formalem 'GaI', welches jedoch keine einheitliche Verbindung, sondern eine Mischung verschiedener subvalenter Halogenide ist.

Aktuelle Forschung

Monohalogenide des Galliums lassen sich bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken durch Komproportionierung ($2\text{Ga} + \text{GaX}_3 \rightarrow 3\text{GaX}$; X = Cl, Br, I) herstellen und werden als metastabile Lösungen durch Kokondensationstechnik erhalten. Ausgehend davon konnten Schnöckel *et al.* einen Syntheszugang zu nanoskaligen metalloiden Clusterverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung Ga_nR_m ($n > m$; R = sterisch anspruchsvoller Substituent) eröffnen [13]. Auch

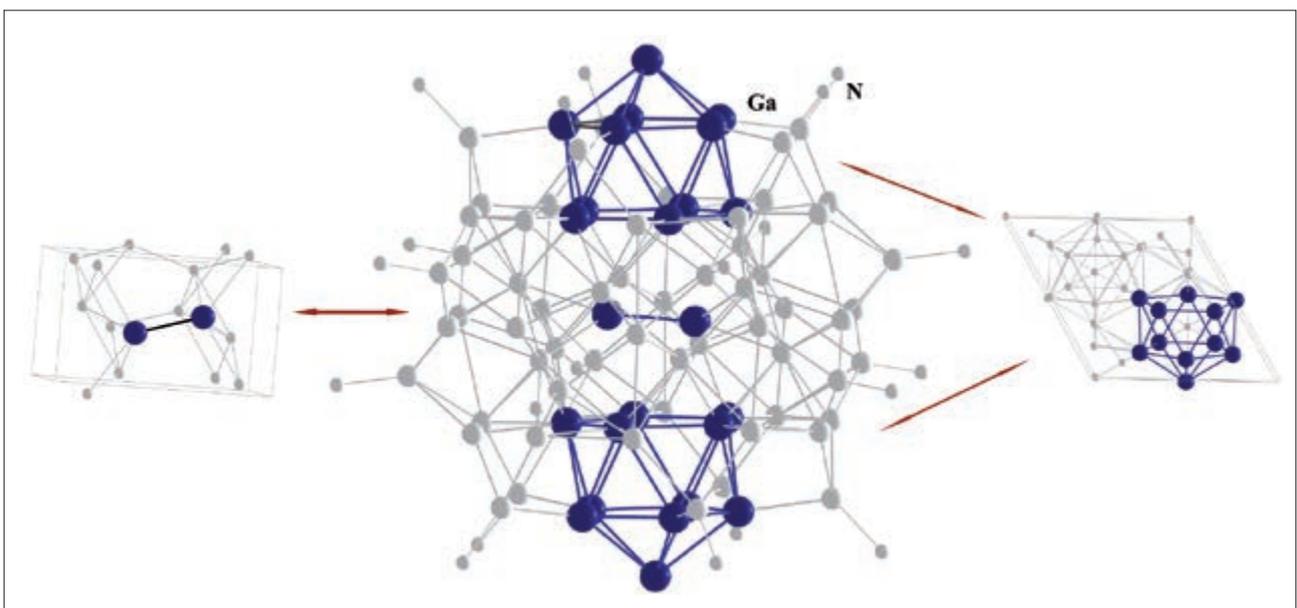


Abb. 4: Die topologisch ähnliche Anordnung der Ga-Atome in $[\text{Ga}_{84}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_{20}^{4-}$: Cluster in der Mitte (ohne SiMe_3 -Gruppen) und die Raumtemperaturmodifikation α -Gallium (links) und die Tieftemperaturmodifikation δ -Gallium (rechts) (Andreas Schnepf, Univ. Tübingen).

hier kommen die besonderen Eigenschaften des Galliums zum Tragen, d.h. auch in der Topologie der Galliumatome der Clusterverbindungen spiegelt sich die Vielfalt der möglichen Elementstrukturen wieder. So findet man beispielsweise in der metalloiden Clusterverbindung $\{\text{Ga}_{84}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_{20}\}^{4-}$ Struktur motive von gleich zwei Normaldruckmodifikationen α - und δ -Ga (Abbildung 4) [14].

Außerdem zeigt sich, dass je nach Substituentenhülle und Anzahl an Galliumatomen in den metalloiden Clusterverbindungen die Anordnung der Galliumatome Normal- oder auch Hochdruckmodifikationen ähnelt. Die in den metalloiden Clusterverbindungen gefundenen Strukturen eröffnen somit erstmals einen Einblick in den nanoskaligen Grenzbe- reich bei Metallen – ein Bereich der aktuell durch Entwick- lungen der Nanotechnologie auch immer mehr technische Relevanz gewinnt., d.h. hier öffnet sich erstmals ein Fenster zu den molekularen Vorgängen der technisch extrem wichti- gen und einfach erscheinenden Prozessen der Bildung (Re- duktion) oder des Auflöses (Oxidation) von Metallen.

Trotz oder vielleicht gerade aufgrund seiner besonderen Ei- genschaften eröffnet das Element Gallium hier neue Wege und ist aktuell wegen seiner zentralen Bedeutung für III/V Halbleitermaterialien auch für die Technik z.B. im Bereich der LED's essentiell.

LITERATUR

- [1] D. Mendelejeff, *J. Russ. Ges.*, **1869**, 1, 76.
- [2] L. Meyer, *Lieb. Ann. Suppl.*, **1870**, 7, 356.
- [3] F. Lecoq de Boisbaudran, *Compt. rend.*, **1875**, 81, 493
- [4] W. F. Hillebrand, J. A. Scherrer, *J. ind. eng. Chem.*, **1916**, 8, 225
- [5] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Verbesserte und stark erweiterte Auflage von N.Wiberg, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**
- [6] A. R. Barron, A. N. McInnes, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Ed.: R. B. King), **1994**, John Wiley, New York.
- [7] O. Schulte, W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 8122 – 8128.
- [8] P. von Dollen, S. Pimpuktar, J. S. Speck, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 14198 – 14200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13978 – 13980.
- [9] W. Hampel et al. *Phys. Lett. B*, **1996**, 388, 384 – 396.
- [10] J. N. Abdurashitov et al. *Phys. Rev. C*, **1999**, 60, 055801-1 – 055801-32.
- [11] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, **1936**, 36, Gallium.
- [12] M. L. H. Green, P. Mountford, G. Smout, S. Speel, *Polyhedron*, **1990**, 22, 2763 – 2765.
- [13] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3682 – 3704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002** 41, 3532 – 3554.
- [14] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 734 – 737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 712 – 715.

Indium – selten und wichtig

Vorkommen und Gewinnung

Indium wurde relativ spät im Jahre 1863 durch Ferdinand Reich und Theodor Richter an der Bergakademie in Freiberg (Sachsen) als Bestandteil einer Zinkerz-Probe entdeckt. Seine charakteristische indigoblaue Spektrallinie im Linienspektrum ermöglichte nicht nur seine Entdeckung, sondern verhalf ihm auch zu seinem Namen. Kurze Zeit später wurde es in reiner Form durch Reduktion seines Oxids mit Holzkohle gewonnen. Erst 1933 fand es breitere Anwendung als Schutzüberzug von Metallen und zur Generierung von niedrigschmelzenden Legierungen und ist heute insbesondere für die elektronische Industrie ein essentieller Rohstoff. Indium ist selten, die Häufigkeit seines Auftretens in der Erdkruste entspricht ungefähr derjenigen von Silber oder Quecksilber. Indiumhaltige Mineralien (z. B. FeIn_2S_4) finden sich nur sehr begrenzt, es wird daher im Wesentlichen als Nebenkomponente aus Zinksulfid oder anderen Erzen gewonnen. Der Gehalt dieser Erze an Indium beträgt durchschnittlich nur etwa 100 ppm. Der Preis für Indium ist entsprechend hoch und beträgt zurzeit etwa 350 Euro/kg mit Potential nach oben. Die Weltjahresproduktion liegt bei ca. 770 Tonnen. Die Struktur des Metalls (Abb. 1) lässt sich als tetragonal innen-zentriert mit vier kurzen (blau, 325 pm) und acht längeren In-In-Abständen (gelb, 337 pm) beschreiben.

Autor:

Prof. Dr. Werner Uhl

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms Universität Münster



Anwendungen

Moderne Aspekte der Anwendung von Indiumverbindungen finden sich vor allem im Bereich der Elektronik oder Kommunikationstechnik, Mobiltelefone enthalten einige Milligramm an Indium. Ein wichtiger Punkt ist die Erzeugung von III-V-Halbleitern, bestehend aus Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems, die über eine von der Zusammensetzung abhängige, leicht modulierbare Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband und damit veränderliche elektronische Eigenschaften verfügen. InP, InAs, aber auch ternäre oder quaternäre Phasen wie $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ sind Beispiele für solche Materialien [1]. Sie werden in der Hochfrequenztechnik, in Lasern, Leuchtdioden oder in integrierten Schaltkreisen eingesetzt. Ihre Strukturen leiten sich im Allgemeinen von der Sphalerit-Struktur (Zinkblende, Abb. 1, rechts) ab, in der die Atome jeweils tetraedrisch umgeben sind. Ihre Synthese erfolgt durch Abscheidung aus der Gas-

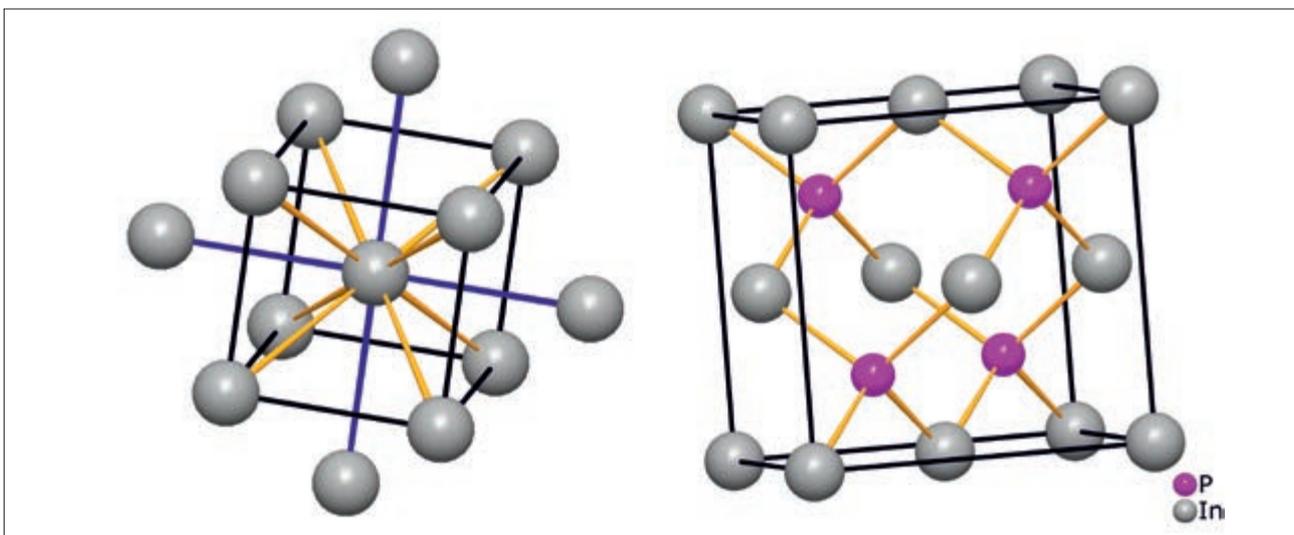


Abb. 1: Strukturen von elementarem Indium (links) und Indiumphosphid (rechts). (Werner Uhl, Univ. Münster)

phase unter drastischen Bedingungen, beispielsweise unter Zersetzung von metallorganischen Vorläufermolekülen wie InMe_3 .

Ein weiteres wichtiges Material (80% der Indiumproduktion) ist Indium-Zinn-Oxid (ITO), das durch Dotierung von In_2O_3 mit ca. 10% Zinn erhalten wird [2]. Die Ionenradien von In^{3+} und Sn^{4+} sind ähnlich, so dass sich beide Ionen in den Gittern gegenseitig vertreten können. ITO wird als transparentes und elektrisch leitendes Material beispielsweise für die Herstellung von Flüssigkristallbildschirmen, Touchscreens oder Dünnschichtszellensolarzellen eingesetzt.

Bemerkenswerte Variabilität der Oxidationsstufen

Die wichtigen Oxidationsstufen von Indium in chemischen Verbindungen sind +I und +III. Nach dem allgemeinen Trend in den Hauptgruppen nimmt die Stabilität der niederen Oxidationsstufe beim Übergang zu den schwereren Elementen zu, so dass für Indium in anorganischen Verbindungen beide Stufen ungefähr gleichberechtigt sind. Elementares Indium reagiert beispielsweise mit Brom zu farblosem InBr_3 , das in der Schmelze mit Indium unter Komproportionierung zu ro-

tem InBr mit einwertigen Indiumatomen reagiert [3]. Beide Verbindungen besitzen im Festkörper ionische Strukturen, sind thermisch sehr beständig und lassen sich im Vakuum ohne Zersetzung sublimieren. Die Metallatome von In_2Br_4 besitzen interessanterweise nicht die nach einfachen Regeln abzuleitende Oxidationsstufe +II, sondern sind gemischt-valent mit beiden beständigen Oxidationsstufen in einer Verbindung, $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}\text{Br}_4]$ [3]. Daraus lassen sich mit überschüssigen Halogenidionen X^- die Anionen $[\text{X}_3\text{In}-\text{InX}_3]^{2-}$ erzeugen, in denen die Indiumatome über eine In-In-Bindung miteinander verbunden sind und die Oxidationsstufe +II aufweisen [3].

In der metallorganischen Welt verändern sich die Stabilitäten der Oxidationsstufen im Einklang mit Beobachtungen für andere Hauptgruppen. Alkyl- und Arylindium(III)-Verbindungen sind leicht unter Salzmetathese aus InX_3 und MR_n -Reagenzien ($\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Al}$) oder durch Umsetzung von In/Mg-Legierungen mit Alkylhalogeniden zugänglich. Wie mit den schweren Elementen üblich, ist die In-C-Bindung instabil [4], und man beobachtet bei thermischer Belastung Zersetzung unter Abscheidung des Metalls. Mit InMe_3 verläuft diese Zersetzung oberhalb von 100 °C explosionsartig. Dennoch ist es ein technisches Produkt und wird in reiner Form zur Synthese von III-V-Halbleitern eingesetzt. Anders

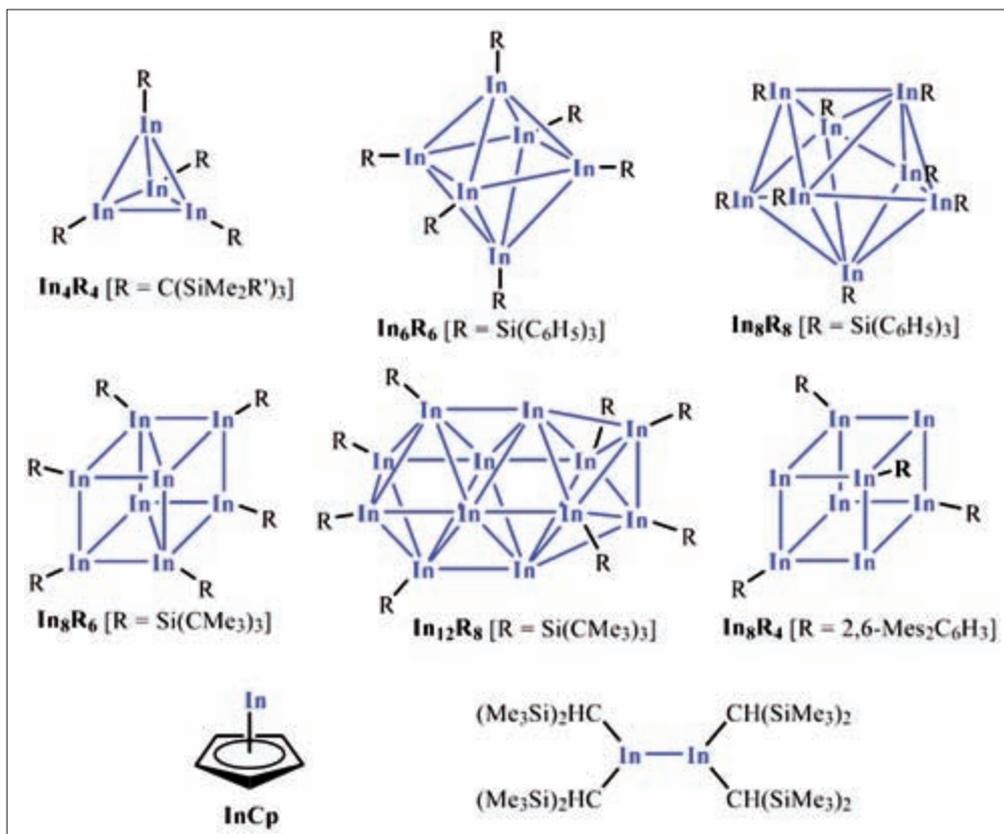


Abb. 2: Schematische Zeichnungen unterschiedlicher Cluster aus Indiumatomen; untere Reihe: Struktur von InCp in der Gasphase und einer Indium(II)-Verbindung (Werner Uhl, Univ. Münster).

als in der anorganischen Chemie sind metallorganische Verbindungen mit einwertigem Indium hochgradig unbeständig und zersetzen sich bereits weit unterhalb von Raumtemperatur spontan unter Disproportionierung. Daher wurden nur wenige sterisch hoch abgeschirmte metallorganische Verbindungen mit Indium in Oxidationsstufen zwischen +I und 0 bekannt [5]. Sie besitzen spektakuläre Strukturen mit In-In-Wechselwirkungen und Clustern aus Indiumatomen (Abb. 2) und entstehen bei der Umsetzung von In(I)-Halogeniden mit Lithiumorganylen oder durch Reduktion von Alkyl- oder Arylindiumdihalogeniden mit Alkalimetallen. Die In-In-Wechselwirkungen sind mitunter so schwach, dass in Lösung Dissoziation zu monomeren Bruchstücken InR erfolgt, die über ihr freies Elektronenpaar als Liganden gegenüber Übergangsmetallatomen fungieren [6]. Lange bekannt sind monomere Verbindungen, in denen In(I) an einen Cyclopentadienylring gebunden ist (Abb. 2) [6]. Hier trägt wohl die Sättigung der In-Atome durch die seitlich gebundenen Cyclopentadienyl-Ringe zur Stabilisierung bei. Man kennt auch einige metallorganische In(II)-Verbindungen mit In-In-Einfachbindungen [4], auch sie erfordern eine hohe sterische Abschirmung, um kinetisch den Zerfall unter Disproportionierung zu unterbinden (Abb. 2).

Somit zeigt sich Indium als ein flexibles Element mit vielseitigen chemischen Eigenschaften, die zur Bildung außerordentlich ungewöhnlicher Verbindungen, aber auch zu seiner Anwendung in der modernen Technologie beitragen.

LITERATUR

- [1] M. O. Manasreh (ed.), *InP and Related Compounds – Materials, Applications and Devices*, Gordon and Breach, **2000**.
- [2] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 6451.
- [3] W. Uhl, M. Layh: *Formal Oxidation State +II: Metal-Metal Bonded Versus Mononuclear Derivatives*; in: *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium – Chemical Patterns and Peculiarities* (Ed. S. Aldridge, A. J. Downs), Wiley, **2011**, S. 246.
- [4] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Aufl., Teubner, Stuttgart, **2003**, S. 24.
- [5] W. Uhl, A. Jantschak, W. Saak, M. Kaupp, R. Wartchow, *Organometallics* **1998**, *17*, 5009; N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839; N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2563; B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 383; G. Linti, M. Bühler, K. Yu. Monakhov, T. Zessin, *Dalton Trans.* **2009**, 8071.
- [6] C. Jones, A. Stasch, *The Chemistry of the Group 13 Metals in the +1 Oxidation State*; in: *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium – Chemical Patterns and Peculiarities* (Ed. S. Aldridge, A. J. Downs), Wiley, **2011**, S. 285.

Kohlenstoff – König der Elemente



Autor:

Prof. Dr. Uwe Ruschewitz

Institut für Anorganische Chemie

Department für Chemie der Universität zu Köln

„Carbon – King of the Elements“, wer hat diesen Satz noch nicht gehört? Aber warum ist Kohlenstoff der König/die Königin der Elemente? Was macht die hohe Bedeutung von Kohlenstoff aus?

Da ist zunächst sicher die Tatsache, dass mit Kohlenstoff eine eigene Chemie, die organische Chemie, verbunden ist. Stand 2015 sind geschätzt ca. 100 Millionen chemische Verbindungen bekannt. Die meisten davon rechnet man zu den auf Kohlenstoff basierenden organischen Verbindungen. Auch die wichtigen Moleküle des Lebens (DNA, Zucker, Aminosäuren etc.) enthalten immer Kohlenstoff. Nur ca. 3-5 Millionen Verbindungen gehören zu den anorganischen Verbindungen, von denen die meisten keinen Kohlenstoff enthalten.

Aber das ist es nicht allein! Kohlenstoff tritt in zwei wichtigen Elementmodifikationen auf: Diamant und Graphit. Graphit ist in unserem Leben allgegenwärtig als Mine in Bleistiften oder als Schmiermittel z. B. für Schlösser oder Fahrradketten.

Diese Anwendungen basieren auf dem schichtartigen Aufbau von Graphit mit sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Innerhalb der Schichten liegen starke kovalente Bindungen vor, und es bildet sich ein planares, bienenwabenartiges Muster mit C_6 -Ringen. Zwischen den Schichten wirken nur schwache van-der-Waals-Kräfte, so dass die Schichten leicht gegeneinander verschoben werden können. Mit einfachem Klebeband können sogar einzelne Schichten abgelöst werden, und man gelangt so zu Graphen (Abb. 1), das als monolagige Schicht interessante Quantenphänomene zeigt, die weltweit in der Festkörper- und Materialforschung sehr großes Interesse hervorgerufen haben. 2010 wurden *Geim* und *Novoselov* für ihre Untersuchungen an Graphen mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Ebenfalls mit dem Nobelpreis (1996 für Chemie) wurden *Curl*, *Kroto* und *Smalley* ausgezeichnet, die die Fullerene entdeckten, eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs, die sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome enthält. Auch hier liegen C_6 -Ringe vor. Durch den zusätzlichen Einbau von C_5 -Ringen kommt es aber zu einer schalenartigen Wölbung, die in den Fullerenen zu geschlossenen Hohlkörpern führt. Am bekanntesten und symmetrischsten ist das C_{60} -Molekül (Abb. 1), das aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken aufgebaut ist. Diese Struktur erinnert an alte Fußbälle. Fullerene wurden im Weltall nachgewiesen und spielen z. B. als Elektronen-Akzeptor eine große Rolle in der Materialwissenschaft.

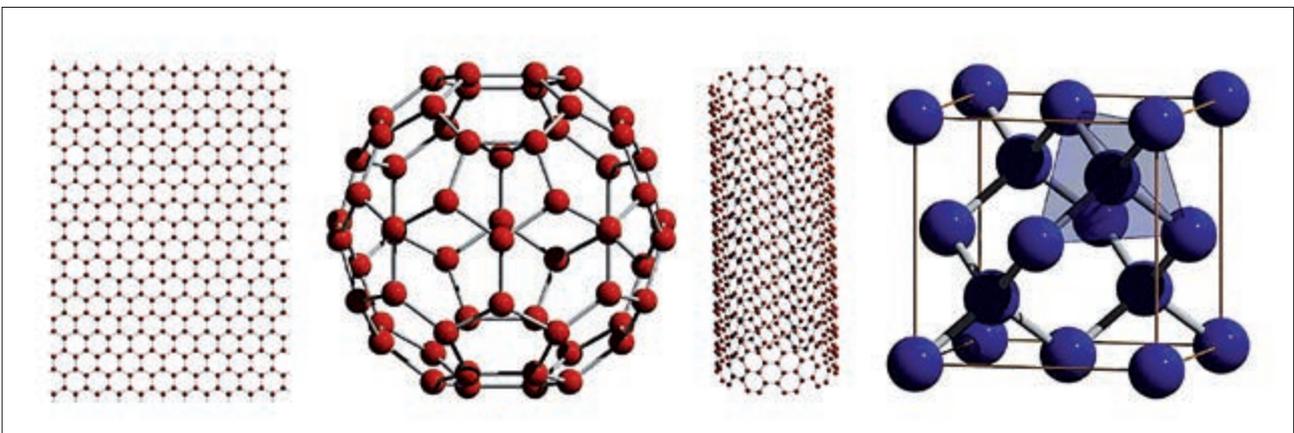


Abb. 1: Elementmodifikationen des Kohlenstoffs (von links nach rechts): Graphen, Fulleren C_{60} , einwandige Kohlenstoffnanoröhren und Diamant. (Uwe Ruschewitz, Univ. Köln)

Nimmt man eine einzelne (monolagige) Schicht des Graphens und rollt sie auf, dann gelangt man zu den Kohlenstoffnanoröhren (Abb. 1). Diese können gezielt ein- oder mehrwandig, an den Enden offen oder geschlossen hergestellt werden, wobei die Endkappen „halbe“ Fullerenmoleküle sind. Durch Verzerrung der Röhrenstruktur können die elektrischen Eigenschaften gezielt beeinflusst werden. Es ist deshalb nicht überraschend, dass das Interesse an Kohlenstoffnanoröhren in der Materialwissenschaft ebenso groß ist wie an den Fullerenen und am Graphen.

Doch bei aller Begeisterung über die „neuen“ Kohlenstoff-Modifikationen, die größte Faszination geht sicher immer noch vom Diamant aus. Hier liegen im Gegensatz zu den oben genannten Modifikationen Kohlenstoffatome sp^3 -hybridisiert und somit tetraedrisch koordiniert vor (Abb. 1). Es bildet sich eine dreidimensionale Festkörperstruktur von enormer Härte, wobei aber die C-C-Bindungen im Diamant bemerkenswerterweise schwächer sind als innerhalb der Graphitschichten. Diamanten werden von der Natur in vielen Millionen Jahren synthetisiert, wobei ihre wahre Schönheit aber erst zum Vorschein kommt, wenn sie durch einen geeigneten Schliff zum Brillanten werden. Aufgrund der enormen Härte gab es ein großes Interesse, sogenannte Industriediamanten im chemischen Labor herzustellen. Dies gelang erstmalig 1953. Im Prinzip benötigt man hohe Drücke und hohe Temperaturen, um in den Bereich des Phasendiagramms des Kohlenstoffs zu gelangen, wo Diamant thermodynamisch stabil ist und nicht mehr, wie bei Normalbedingungen, Graphit. Dies gelingt in hydraulischen Hochdruckpressen, wobei meist ein Katalysator zugesetzt wird, um den Reaktionsdruck und die Reaktionstemperatur zu senken. Diese Katalysatoren verfärbten aber den Diamanten und bilden Inklusionen, weshalb die auf diesem Weg dar-

gestellten Diamanten nicht als Schmuckdiamanten geeignet waren. Hier hat es aber in den letzten Jahren viele Verbesserungen gegeben, so dass mittlerweile auch Schmuckdiamanten von hervorragender Qualität künstlich hergestellt werden können.

Da Kohlenstoff neben der sp^3 - und sp^2 -Hybridisierung auch eine sp -Hybridisierung aufweisen kann, liegt es nahe, eine weitere Kohlenstoff-Modifikation mit eben sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen zu vermuten. In der Tat „geistert“ das sogenannte Carbin (auch: Karbin) schon seit langer Zeit durch die wissenschaftliche Literatur. Hier müssten Kohlenstoff-Ketten vorliegen, die sich gegebenenfalls nach vielen hundert Kohlenstoffatomen zu Ringen schließen, da die Kohlenstoffketten wahrscheinlich nicht exakt linear sind, wie Untersuchungen an molekularen Bruchstücken von z. B. *Gladysz* und Mitarbeitern ergeben haben [1]. Doch die Nachweise dieser Kohlenstoff-Modifikation sind nicht sehr zuverlässig, so dass man hier am besten den Nobelpreisträger *R. Hoffmann* zitieren sollte: „Though there has been much work on karbin, our opinion is that it remains a tantalizing mystery.“ [2].

Es ist eine spannende Frage, ob nicht auch andere Kohlenstoff-Modifikationen (auch Allotrope genannt) darstellbar sein könnten, die Kohlenstoffatome in unterschiedlichen Hybridisierungszuständen enthalten. So wäre z. B. ein „Superdiamant“ denkbar, in dem sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome tetraedrisch durch Hanteln mit einer C-C-Dreifachbindung und sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen verbrückt würden. Eine mögliche Struktur eines solchen Allotrops ist in Abb. 2 (links) gezeigt. Aber auch „Supergraphit-artige“ Schichten aus sp - und sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen sind denkbar (Abb. 2 (rechts)). Darstellen konnte solche Allo-

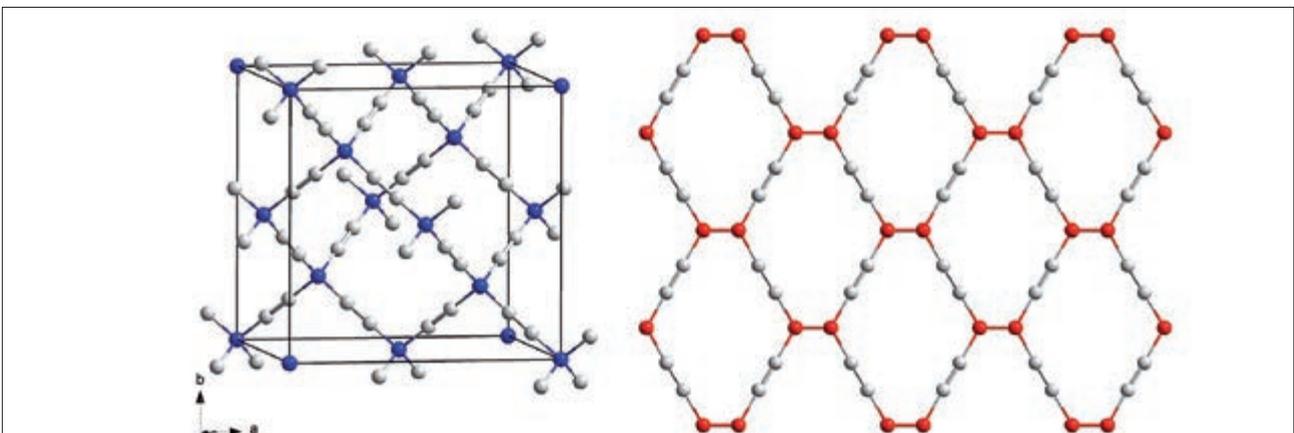


Abb. 2: hypothetische Kohlenstoff-Allotrope mit sp -hybridisierten (grau), sp^3 -hybridisierten (blau) oder sp^2 -hybridisierten (rot) Kohlenstoffatomen. (Uwe Ruschewitz, Univ. Köln)

trope noch niemand, aber auf den Computern der Theoretiker sind diese und andere sehr wohl schon entstanden [2,3]. Einen interessanten Ansatz verfolgen dabei *Diederich* und Mitarbeiter: Sie stellen molekulare Baueinheiten her, die als Bruchstücke des gezeigten Superdiamanten und Supergraphits aufgefasst werden können [4]. Dennoch ist es bislang nicht gelungen, diese Baueinheiten zu einem realen neuen Kohlenstoff-Allotrop zu vernetzen.

Kohlenstoff ist also ein spannendes Element, das eine ungeheure Vielfalt an Verbindungen im Bereich der organischen Chemie bildet und zudem hochinteressante Elementmodifikationen mit einem breiten Anwendungsspektrum aufweist. Gibt es auch Kohlenstoff in anorganischen Verbindungen? Diese Frage erscheint müßig, aber wahrscheinlich wird jeder zustimmen, die salzartigen Carbonate wie CaCO_3 oder Cyanide wie NaCN dem Bereich der Anorganik zuzuordnen. Interessant sind in diesem Zusammenhang auch Verbindungen, die neben Kohlenstoff nur Metalle oder Halbmetalle enthalten. Man nennt diese Stoffklasse die Carbide. Industriell von großer Bedeutung war Calciumcarbid, CaC_2 . Da es $\text{C}\equiv\text{C}^{2-}$ -Hanteln mit sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen enthält, gehört es zur Unterklasse der Acetylide. Bis weit in die Mitte des letzten Jahrhunderts wurde es in Europa und den USA aus Kohle und gebranntem Kalk, CaO , unter Aufwand enormer Energiemengen im großen Maßstab hergestellt. Es diente sowohl als Acetylenquelle (Acetylen \equiv Ethin, C_2H_2) als auch als Ausgangsstoff für die Düngemittelindust-

rie (Kalkstickstoff, CaNCN). Mit dem Aufkommen des Erdöls schwand die Bedeutung von Acetylen z. B. als Ausgangsstoff für die chemische Industrie („*Reppe-Chemie*“) und somit auch die des CaC_2 . Erst seit einigen Jahren, bedingt durch die Verknappung des Erdöls, wird wieder verstärkt, vor allem in China, CaC_2 produziert, da dort sowohl die benötigten Rohstoffe als auch günstige Energie in Form von Wasserkraft vorhanden sind.

Das C_2^{2-} -Anion, das auch im CaC_2 vorliegt, zeigt in Festkörperverbindungen eine überraschende Stabilität, so dass es in vielen Carbiden gefunden wird. So gelang es z. B., die sehr luftempfindlichen Acetylide Na_2PdC_2 und KAgC_2 zu synthetisieren. Diese enthalten neben den C_2^{2-} -Anionen und Na^+ bzw. K^+ Übergangsmetalle mit der Valenzelektronenkonfiguration $4d^{10}$, nämlich $\text{Pd}(0)$ bzw. Ag^+ . Damit in Übereinstimmung wird eine lineare Koordination gefunden, so dass sich unendliche $\text{Pd-C}\equiv\text{C-Pd}$ - bzw. $\text{Ag-C}\equiv\text{C-Ag}$ -Ketten ausbilden. Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen sind in Abb. 3 gezeigt.

In sehr detaillierten Untersuchungen wurden die C-C-Abstände in den C_2 -Hanteln der beiden Verbindungen bestimmt. Überraschenderweise weichen sie signifikant voneinander ab: 126,3 pm (Na_2PdC_2) vs. 122,3 pm (KAgC_2). Zum Vergleich: Für eine typische C-C-Dreifachbindung liegt die Bindungslänge bei ca. 120 pm. Diese unterschiedlichen Abstände in den Acetyliden spiegeln sich nun auch in den mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ermittelten Frequenzen für

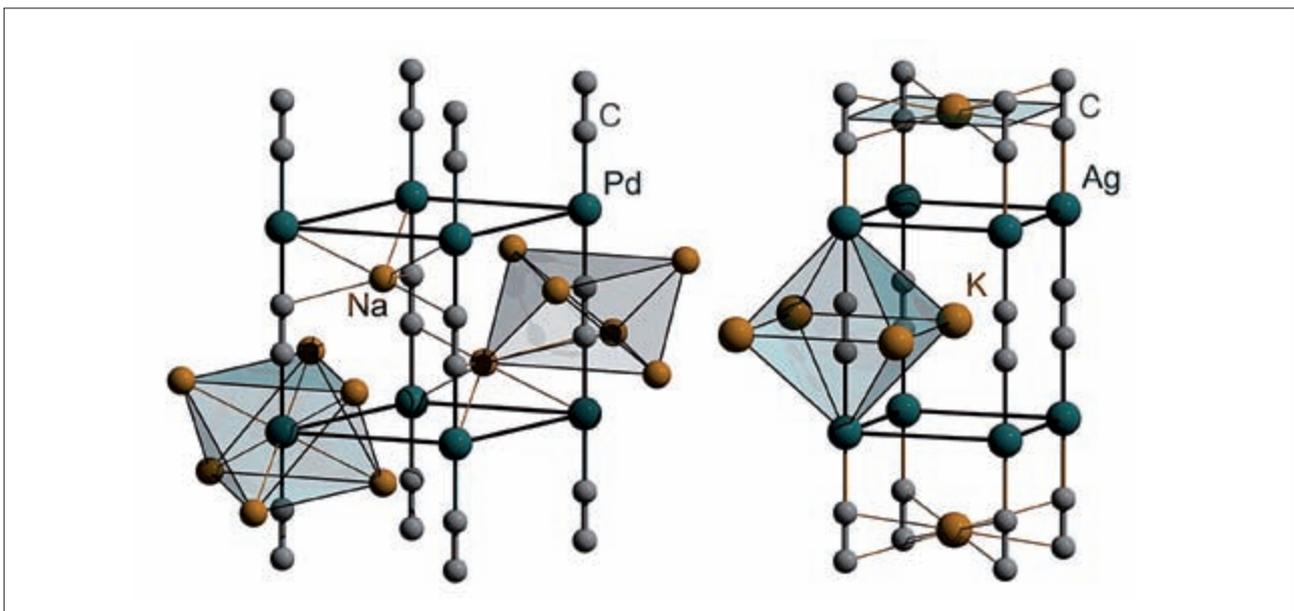


Abb. 3: Kristallstrukturen von Na_2PdC_2 (links) und KAgC_2 (rechts) (Uwe Ruschewitz, Univ. Köln).

die C-C-Streckschwingung wider. Dies bestätigt, dass die C-C-Bindung im Na_2PdC_2 deutlich schwächer als im KAgC_2 ist. Detaillierte theoretische Untersuchungen (Bandstrukturrechnungen) haben nun gezeigt, dass eine Rückbindung vom Metall in die antibindenden Zustände der C_2 -Einheit vorliegt [5]. Diese Rückbindung ist, wie zu erwarten, vom $\text{Pd}(0)$ stärker ausgeprägt als vom geladenen Ag^+ . Wem das bekannt vorkommt, der liegt völlig richtig: Ein analoges Verhalten wird bei vielen Carbonyl-Komplexen gefunden. Das C_2^{2-} -Anion kann somit als Festkörperanalogon zum CO betrachtet werden. Kürzlich konnte nun erstmalig gezeigt werden, dass Acetylide auch unzersetzt löslich sind, auch wenn das Lösungsmittel, nämlich flüssiger Ammoniak bei tiefen Temperaturen, recht ungewöhnlich ist [6]. Dennoch könnte dies die Möglichkeit zu einer Chemie von Acetyliden in Lösung ermöglichen. Man darf gespannt sein, was hier die Untersuchungen noch ergeben werden.

LITERATUR:

- [1] W. Mohr, J. Stahl, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3263.
- [2] K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, A. T. Balaban, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6742.
- [3] M. J. Bucknum, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11456.
- [4] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123.
- [5] U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 705.
- [6] M. Hamberger, S. Liebig, U. Friedrich, N. Korber, U. Ruschewitz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13181.

Silicium – Eine kurze Geschichte der Menschheit



Autoren:

Prof. Dr. David Scheschkewitz
Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische
Chemie, Universität des Saarlandes



Dr. Jonathan Scheschkewitz
Landesamt für Denkmalpflege im
Regierungspräsidium Stuttgart
Fachbereich Mittelalter

Das Silicium: Kein Element kommt häufiger in unserem Alltag vor, ohne dass wir uns dessen normalerweise bewusst wären. Dies betrifft nicht nur die Gegenwart, Silicium spielte schon in der Frühzeit der Menschheit eine bedeutende entwicklungsgeschichtliche Rolle. Das Element ist Grundvoraussetzung und zugleich Menetekel wesentlicher Kulturtechniken der menschlichen Zivilisation. Dennoch hält es sich in typischer Bescheidenheit im Hintergrund und überlässt das Scheinwerferlicht in so manchem Fall anderen Protagonisten.

Die ersten Feuerzeuge

Schon in der Frühzeit seiner Entwicklung wusste der Mensch – wenn auch unbewusst – die Segnungen des Siliciums zu schätzen. Der Feuerstein (lat. Silex) ist Namenspatron des Elements; er besteht im Wesentlichen aus Siliciumdioxid (SiO_2). Natürliche Silikate sind aber auch wesentlicher Bestandteil vieler anderer gesteinsbildender Minerale, die ihrerseits die Grundlage für die ersten erhaltenen Werkzeuge des Vormenschen waren, mit denen wohl schon vor 3,3 Millionen Jahren z.B. harte Nüsse und Knollen zertrümmert und Fleischfetzen von Tierkadavern getrennt werden konnten. Vor etwa 1,5 Millionen Jahren finden sich nun erstmals die aus quartz- und damit siliciumreichen Mineralien hergestellten Faustkeile. Mit der Besiedlung der gemäßigten Zonen nördlich der eurasischen Hochgebirge frühestens vor einer Millionen Jahre kann die Beherrschung des Feuers angenommen werden, um sich in diesen kühleren Regionen vor Kälte und Raubtieren schützen zu können. Der erste Beleg für ein

Feuerzeug ist allerdings erst 35.000 bis 40.000 Jahre alt und stammt aus der Vogelherdhöhle bei Stetten in Baden-Württemberg. Dort fand sich eine siliciumfreie Pyritknolle (FeS_2), die als Funkenspender fungiert hat. Aber erst zusammen mit dem Funkenlöser, wie einem handlichen, langschmalen Gerät aus hartem Feuerstein, und einem Funkenfänger – dem Zunder – ließ sich Feuer entfachen. Hier fungierte also das Silicium in der Rolle eines Vermittlers, um die lebensspendende Wärmequelle zu entzünden [1].

„Dual-use“

Die Härte des Silex, aber auch die Effektivität, mit der es sich zu spitzen und scharfen Werkzeugen bearbeiten lässt, machte es schnell zu einem begehrten Material. Bezeichnen-



Abb. 1: Vorder- und Rückseite des bekannten Dolchs von Allensbach, Kr. Konstanz (Baden-Württemberg). Der Feuerstein für die um 2.900 v. Chr. datierende Klinge stammt aus Oberitalien. Im feuchten Milieu hat sich die Schäftung aus Holunderholz erhalten, die mit Birkenpech mit der Klinge befestigt wurde.

(Foto: Y. Mühleis, Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg)

derweise hatte man mit den ersten Werkzeugen gleichzeitig effizientere Waffen zur Hand, eine Ambivalenz („Dual-use“), die nicht nur das Element Silicium bis in die heutige Zeit begleitet. Für die Erschließung von Silexvorkommen war der entwickelte Mensch bereit, große Mühen auf sich zu nehmen. Besonders qualitätsvolle Lagerstätten wurden bereits in der Jungsteinzeit bergmännisch abgebaut, und der Rohstoff wurde zu einer gefragten Handelsware. Die Produkte in Form von Beilen, Sicheln oder prächtigen Dolchen finden sich als Prestigegüter vereinzelt in den Gräbern von Personen, denen aufgrund ihrer Grabausstattung eine besondere gesellschaftliche Position zugeschrieben wird (Abb. 1) [2]. Die Eigenschaften des Siliciums in seinen sauerstoffgebundenen Erscheinungsformen bilden die Grundlage dieses und vieler anderer Werkstoffe, die die Basis für vielfältige Innovationen in der Kulturgeschichte dargestellt haben.

Liebe zum Sauerstoff

Silicium ist nach dem Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste. Kein Wunder, dass es sich in Form von Oxiden und Silikaten in den meisten der gängigen Baumaterialien findet, z.B. in Beton und Zement, in Gläsern und im Ton der Ziegel. Seine hervorstechendste Eigenschaft ist in der Tat die Liebe zu Sauerstoff, die so groß ist, dass es bis ins frühe 19. Jahrhundert dauerte, bevor es im Labor vom Sauerstoff befreit und eindeutig als Element klassifiziert werden konnte.

In der zu dieser Zeit erblühenden Wissenschaft Chemie kam dem Silicium die Rolle eines Prüfsteins zu. Mit der Entdeckung des (von Mendelejew als Eka-Silicium vorhergesagten) Germaniums durch Winkler feierte das Periodensystem der Elemente gegen Ende des 19. Jahrhunderts einen triumphalen Erfolg, der dessen Akzeptanz in der Welt der Wissenschaft endgültig sicherte. Damit war die Grundlage für die nur wenig später erfolgten Überlegungen zum Atombau gelegt, die die Chemie revolutionierten und in der Entwicklung der Quantenmechanik kulminierten.

Silikone – die ersten Hybridmaterialien

Obwohl Friedel und Crafts Tetraethylsilan bereits in den frühen 1860er Jahren beschrieben hatten, hatte die siliciumorganische Chemie als solche zunächst einen schweren Stand, was wohl auch damit zu tun hatte, dass Silicium im Wesentlichen zur unbelebten Natur gerechnet wurde. Vor dem Hintergrund dramatischer Fortschritte in der metallorganischen Chemie durch Frankland, Grignard, Schlenk und andere, nahm sich Frederic Stanley Kipping in Nottingham erneut der organischen Seite des Elements an. Seine Arbei-

ten über die Hydrolyse von organischen Dichlorsilanen (Abb. 2a) stellten den Ausgangspunkt der Entwicklung der Silikone dar, deren Name er aufgrund der empirischen Formel R_2SiO in Analogie zu den organischen Ketonen vorschlug. Zwar stellte bereits Kipping Mutmaßungen über ihren polymeren Aufbau an, zweifelte aber selbst noch gegen Ende seiner wissenschaftlichen Laufbahn an den Entwicklungsperspektiven der Silikone, sowohl aus akademischer als auch wirtschaftlicher Sicht [3]. Nur wenige Jahre später wurde aber während des 2. Weltkriegs in den USA und im sächsischen Dresden unabhängig voneinander durch Eugene Rochow und Richard Müller das im angelsächsischen Raum unter dem Namen „Direct Process“ bekannte Müller-Rochow-Verfahren zur Herstellung von Dimethyldichlorsilan entwickelt (Abb. 2b) und so die ökonomische Basis für die florierende Silikonindustrie unserer Zeit gelegt. Silikone waren die ersten Hybridmaterialien. Sie vereinigen die günstigen Eigenschaften petrochemisch hergestellter Kunststoffe und Schmiermittel mit ungewöhnlich hoher thermischer Belastbarkeit und finden daher Anwendung in den unterschiedlichsten Bereichen: auf der Baustelle ebenso wie in der Küche oder der Medizintechnik.

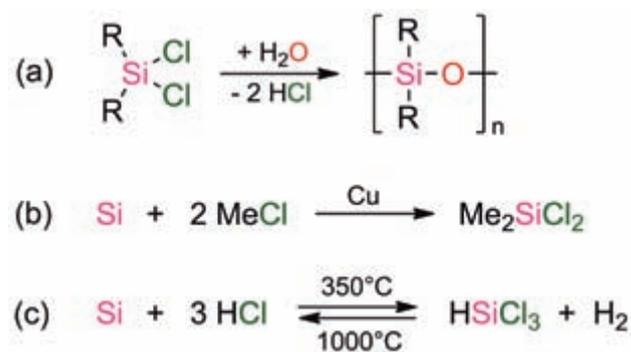


Abb. 2: Zentrale Verfahren der Siliciumindustrie: (a) Hydrolyse von organischen Dichlorsilanen zu Silikonen, (b) das Müller-Rochow Verfahren zur Direktsynthese von Dichlorsilanen, (c) der Siemens-Prozess zur Reinigung und Abscheidung von Silicium. (David Scheschkewitz, Univ. Saarbrücken)

Durchbruch der Mikroelektronik dank Silicium

Dem Silicium in elementarer Form kommt hier letztlich nur die Rolle eines Zwischenprodukts zu, am Ende ist es dessen alte Liebe zum Sauerstoff, die den Silikonen ihre hohe Stabilität verleiht. Durch die Verfügbarkeit großer Mengen von Silicium war es jedoch nur eine Frage der Zeit bis es auch als Element ins Rampenlicht rücken würde. Seine halbleitenden Eigenschaften waren schon in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts erkannt worden, erst aber das dem Mül-

ler-Rochow-Prozess konzeptionell ähnliche Siemens-Verfahren (Abb. 2c) zur Darstellung hochreinen Siliciums ermöglichte den Durchbruch der Mikroelektronik und damit den bis heute andauernden Siegeszug des Siliciums in elementarer Form. Damit prägte das Silicium auch die vorerst letzte kulturgeschichtliche Revolution, nämlich den Übergang ins Computer- und Kommunikationszeitalter.

Offene Fragen und Zukunftspotenzial

Selbst heute sind viele der grundlegenden Prozesse der Siliciumindustrie nur teilweise verstanden. Während des vergangenen Jahrhunderts trug u.a. die Grundlagenforschung der elementorganischen Chemie entscheidend zu diesem Verständnis bei: Die Isolierung von per se hochreaktiven und daher in industriellen Verfahren eigentlich nur intermediär auftretenden Strukturmotiven wie z.B. von Silylenen 1, Disilenen 2, Trisilaallenen 3 und Tetrasilabutadienen 4 gelang durch den Einsatz räumlich anspruchsvoller Schutzgruppen (Abb. 3) [4]. Obwohl diese repräsentativen ungesättigten Verbindungstypen aus der Organischen Chemie als entsprechende Kohlenstoffverbindungen wohlbekannt sind, ergaben sich aus den strukturellen Besonderheiten des Siliciums wichtige allgemeingültige Erkenntnisse zur Natur der chemischen Bindung. Zunehmend rücken daher auch Moleküle ins Zentrum der Aufmerksamkeit, die in der Organischen Chemie gänzlich unbekannt sind, wie z.B. die thermodynamisch deutlich stabilere Variante 5 des hypothetischen Hexasilabenzols [5]. Die im Vergleich zur Organischen Chemie erheblich größere Vielfalt ungesättigter, teilweise wie 5 clusterartiger Verbindungen dürfte immer noch unermessliches chemisches Neuland bieten, dass der Kartierung durch die präparative siliciumorganische Chemie harret. Gleichwohl wird neben dem Verständnis von Struktur und Reaktivität auch der gezielte Einsatz derartiger Derivate in materialchemischen Fragestellungen eine Rolle spielen. Beispielswei-

se ist die prinzipielle Möglichkeit der Verwendung von mit 2 verwandten Disilenen in organischen LEDs jüngst gezeigt worden [6]. Ohne Zweifel wird daher ein zukünftiger Schwerpunkt der Untersuchungen auf der gezielten Manipulation sowohl vertrauter als auch fremdartig anmutender Strukturen mithilfe peripher installierter funktioneller Gruppen eine Rolle spielen [7].

Ob diese jüngsten Entwicklungen in der Geschichte des Siliciums eines Tages auch kulturelle Bedeutung erlangen werden ist zumindest fraglich. Keinen Zweifel hingegen gibt es, dass das Silicium die Menschheit auch in Zukunft im Guten wie im Schlechten in all seinen Erscheinungsformen begleiten wird und wir daher weiterhin keine Mühe scheuen sollten, seine einzigartigen Eigenschaften besser zu verstehen.



Abb. 3: Ungesättigte Siliciumverbindungen mit steigender Komplexität: Silylene 1, Disilene 2, Trisilaallene 3, Tetrasilabutadiene 4 und thermodynamisch stabilstes Isomer von Hexasilabenzol 5 (R = räumlich anspruchsvoller Substituent). (David Scheschkewitz, Univ. Saarbrücken)

LITERATUR

- [1] Archäologisches Landesmuseum Baden-Württemberg und Abteilung Ältere Urgeschichte und Quartärökologie der Eberhard Karls Universität Tübingen (Hrsg.), *Eiszeit. Kunst und Kultur*. Ostfildern **2009**.
- [2] T. Otten, J. Kunow, M. M. Rind, M. Trier (Hrsg.), *Revolution Jungsteinzeit. Schriften zur Bodendenkmalpflege in Nordrhein-Westfalen 11,1*. Bonn **2015**.
- [3] F. S. Kipping, *Proc. Royal Soc. London A* **1937**, *159*, 139–148.
- [4] (a) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511; (b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923;
- [5] K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8082–8086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7936–7939.
- [6] K. Tamao, M. Kobayashi, T. Matsuo, S. Furukawa, H. Tsuji, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1030–1032.
- [7] C. Präsang, D. Scheschkewitz, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, im Druck, DOI: 10.1039/C5CS00720H.

Germanium – mehr als nur ein Lückenfüller

Auf den ersten Blick fristet das Element Germanium in der Gruppe 14 ein Mauerblümchendasein im Schatten der Superstars Kohlenstoff und Silicium und der wirtschaftlich wichtigen Gebrauchsmetalle Zinn und Blei. Doch schon seine Entdeckung war ein Meilenstein für die Entwicklung der modernen Chemie. 1869 war das Jahr, als Dmitri I. Mendelejew und Lothar Meyer parallel zueinander ihre bahnbrechenden Gedanken über den periodischen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der bekannten Elemente und ihrer Atomgewichte, die Grundlage für das moderne Periodensystem der Elemente, veröffentlichten. Der russische Chemiker Mendelejew besaß den Weitblick und die Kühnheit, die offensichtlichen Lücken in seinem „Natürlichen System der Elemente“ mit bislang unbekanntem Elementen zu füllen und einige ihrer Eigenschaften und die ihrer Verbindungen vorherzusagen. So postulierte er die Existenz des zur Gruppe 14 gehörenden Elementes Ekasilicium (Es) (das Präfix Eka hat seinen Ursprung im Sanskrit und bedeutet identisch), welches die Lücke zwischen den Elementen Silicium und Zinn füllte. Im Februar des Jahres 1886, 15 Jahre nach dieser Vorhersage, isolierte der Freiburger Chemiker Clemens Winkler aus dem Silbermineral Argyrodit (Ag_8GeS_6) ein bislang unbekanntes Element, welchem er den Namen Germanium gab. Winkler gelang es auch, erste wohldefinierte Verbindungen

Tabelle 1: Vergleich der vorhergesagten Eigenschaften des Ekasiliciums und von Winkler gefundenen Eigenschaften des Germaniums

	Vorhersage 1871 für Ekasilicium (Es)	Befund 1886 für Germanium
Atomgewicht [g mol^{-1}]	72	72.3
Atomvolumen [mL mol^{-1}]	13	13.2
Dichte [g cm^{-3}]	5.5	5.47
Oxid	EsO_2	GeO_2
Dichte Oxid [g cm^{-3}]	4.7	4.70
Chlorid	EsCl_4	GeCl_4
Dichte Chlorid [g cm^{-3}]	1.9 (T = 0°C)	1.887 (T = 18°C)
Siedepunkt Chlorid	< 100°C	86°C
Ethylverbindung	$\text{Es}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$
Dichte Ethylverbindung	0.96	0.99
Siedepunkt Ethylverbindung	160 °C	163°C

Autor:

Thomas Müller

Institut für Chemie

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg



des neuen Elements darzustellen. Die beinahe lückenlose Übereinstimmung der für das Ekasilicium vorausgesagten Eigenschaften mit den Befunden an den Germaniumpräparaten Winklers bescherte Mendelejew einen überwältigenden Triumph (Tabelle 1). Es war die Entdeckung des Germaniums, welches die meisten Chemiker von der Richtigkeit des Periodensystems überzeugte [1].

So betrat das Element Germanium die Weltbühne zwar mit einem Paukenschlag, aber schon Winkler beklagte die schlechte Verfügbarkeit des Elements, die weitere Untersuchungen erschwerte. Zudem erschlossen sich für das seltene nichtmetallische Element zunächst keine technischen Anwendungen. Dieser Zustand währte bis nach dem zweiten Weltkrieg, als aus dem Halbleiter Germanium die ersten Dioden und Transistoren gefertigt wurden. Germanium dominierte die Halbleiterentwicklung bis in die 1970er Jahre hinein, als es zunehmend von Silicium in Nischenan-

plikationen verdrängt wurde. Eine bemerkenswerte, neue Entwicklung ist der Einsatz von epitaxialen $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten ($X = 0 - 0.3$) in Hochfrequenzschaltkreisen mit erhöhter Elektronen- und Elektronenlochmobilität. Dies erlaubt eine weitere Erhöhung der Komplexität von integrierten Schaltkreisen auf einem Silicium-Chip und somit die Produktion schnellerer Prozessoren. Laut dem US-amerikanischen Geological Survey (USGS) wurden 2014 weltweit 30% der Germaniumproduktion (ca. 165 Tonnen) zur Herstellung von Glasfasern zur Lichtwellenleitung benutzt. Hier findet Germaniumdioxid aufgrund seines gegenüber Siliciumdioxid höheren

Brechungsindex Einsatz. Weitere wichtige Einsatzgebiete für Germanium und Germaniumverbindungen sind Infraroptiken (20% der Produktion, kristallines Germanium ist transparent für Infrarotlicht), als Polymerisationskatalysator für Polyethylenterephthalate (PET) in der Form von Germaniumdioxid (20%) und zur Herstellung elektronischer Bauteile und Solarzellen (10%).

Die besondere Stellung des Germaniums im Periodensystem der Elemente, direkt an der Grenzlinie zwischen Nichtmetallen und Metallen, macht Germaniumchemie zu einem spannenden Forschungsgegenstand, der immer wieder für Überraschungen gut ist. Ein aktiver Forschungszweig der aktuellen Germaniumchemie ist die Synthese und die Untersuchung der Eigenschaften metalloider Clusterverbindungen (s. Abbildung 1). In diesen Clusterverbindungen sind mehrere Germaniumatome miteinander verknüpft und mit zunehmender Größe der Aggregate sind interessante Materialeigenschaften zu erwarten, welche sich deutlich abgrenzen von denen des Festkörpers oder der von molekularen Verbindungen [2].

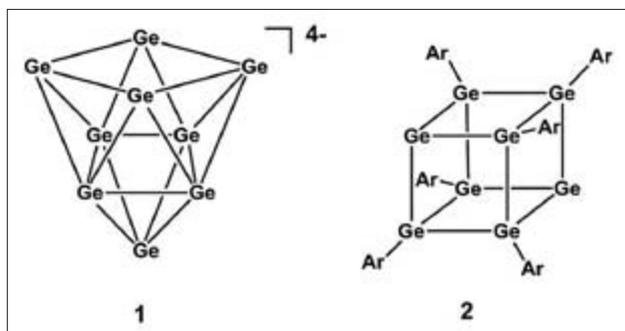


Abb. 1: Das Zintlion Ge_9^{4-} , 1, im Salz Rb_2Ge_9 und die metalloide Clusterverbindung Ge_8Ar_6 , 2 (Ar = 2,4-di-t-butoxyphenyl). (Thomas Müller, Univ. Oldenburg)

Auf der anderen Seite liefert die Chemie des Kohlenstoffs immer wieder die Blaupausen für neuartige, organische Verbindungen des Germaniums. So wurde im Laufe der letzten Jahrzehnte für nahezu jede funktionelle Gruppe der Organischen Chemie das entsprechende Germaniumpendant synthetisiert, aber fast jede dieser neuen Verbindungen behielt seinen spezifischen Germaniumtouch (siehe Abbildung 2). Dieser äußert sich zum Beispiel in der nichtlinearen An-

ordnung der Atome um die GeGe-Dreifachbindung des Germins 5 (ein Phänomen, welches sich auch in der Si-, Sn- und Pb-Chemie findet) oder in der deutlich geringeren Reaktivität von Carbenanaloga des Germaniums, z.B. des N-heterocyclischen Germylens 6. Das 2008 beschriebene Germaniumdikation des Triflats 8 ist insofern einzigartig, als dass es das erste isolierte Dikation eines Nichtmetalls ist. Der Trick hierbei ist natürlich in der Verwendung des Kryptanden zu sehen, der durch seine Koordination zum Germaniumdikation die Ausbildung kovalenter Bindungen überflüssig macht.

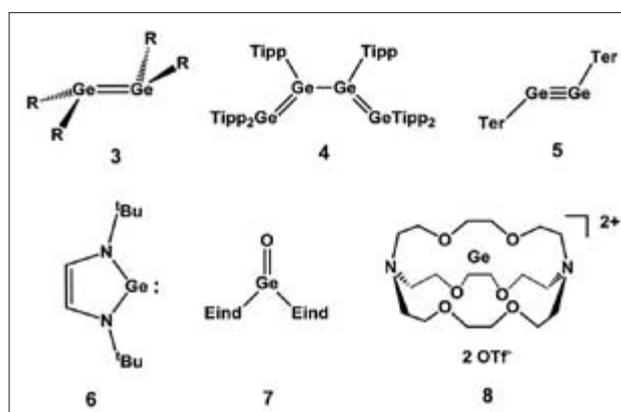


Abb. 2: Ungewöhnliche Germaniumverbindungen: ein Digermen 3, ein Tetragermabutadiene 4, ein Digermine 5, ein Germylene 6, ein Germanon 7 und Germanium(II) Triflat 8 (R = Alkyl, Silyl, Aryl; Tipp = 2,4,6-tri-iso-propylphenyl; Ter = 2,6-Bis(2,6-di-iso-propylphenyl)phenyl; Eind = 1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-s-hindrindacen-4-yl). [3] (Thomas Müller, Univ. Oldenburg)

Diese Verbindungen erscheinen ungewöhnlich und oft werden sie als Laborkuriositäten abgetan, sind doch viele thermisch labil und hochreaktiv gegenüber Wasser und Sauerstoff. Aber gerade diese ungewöhnlichen Moleküle können durch ihre besonderen Eigenschaften den Anstoß zu neuen Forschungsrichtungen geben. So stand der erstaunliche Befund, dass das Digermine 5 bei Raumtemperatur mit molekularem Wasserstoff eine Reaktion eingeht, am Anfang einer Renaissance der Hauptgruppenchemie, deren Ziel es ist, neue Katalysatoren für industrielle Prozesse zu finden, welche den Ersatz von teuren, schwermetallhaltigen Übergangsmetallverbindungen durch günstigere, ökologisch unbedenklicher Hauptgruppenelementverbindungen möglich machen könnte [4].

LITERATUR

- [1] W. Strube „Der historische Weg der Chemie- Band II“ VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 2. Auflage, 1986.
 [2] A. Schnepf *New J. Chem.* **2010**, 34, 2079.
 [3] V. Ya. Lee, A. Sekiguchi „Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb“ Wiley, Chichester, 2010.
 [4] P. P. Power *Nature* 2010, 463, 171

Zinn – von Mysterien zu Ungewöhnlichem

Das Element Zinn ist uns seit Jahrtausenden allgegenwärtig und steht bis heute im Mittelpunkt des Interesses, ob mit kuriosen Geschichten wie über die Zinnpest, bei Zinnknöpfen, die zum Niedergang von Napoleons Armee im Russland-Feldzug geführt haben sollen, oder aber mit ungewöhnlichen chemischen Eigenschaften. So kommt die supraleitende Legierung Nb_3Sn in Elektromagneten zum Einsatz, und in Kombination mit Indium bildet es das transparente Oxid „ITO“ (= Indium Tin Oxide), das metallische Eigenschaften besitzt und für den Bau von Leuchtdioden, Touchscreens und Solarzellen unerlässlich ist. Molekulare Zinnverbindungen verringern in Autoreifen den Reibungswiderstand und das Element bildet nicht nur die für Metalle typischen Kationen, sondern auch sehr ungewöhnliche Anionen.

Mit der Ordnungszahl 50 steht Zinn fast in der Mitte des Periodensystems. Seine Stellung an der Grenze von Metallen zu Nichtmetallen mit dem Vorgänger Indium und Nachfolger Antimon, welche eindeutig Metall bzw. Nichtmetall sind, zeigt Zinn in seiner normalen Modifikation noch metallische Eigenschaften, doch besitzt es mit dem nur sehr kleinen energetischen Unterschied von 2 kJ/mol auch eine typische Nichtmetall-Struktur, bei der es seine metallischen Eigenschaften verliert.

Zinn als Gebrauchsmetall

Als Gebrauchsmetall ist das Element Zinn seit Jahrtausenden allgegenwärtig. Bis ca. 3000 v.Chr. war es als Legierungsbestandteil z.B. mit Kupfer in Bronze bekannt, doch gibt es auch Funde, die belegen, dass Zinn bereits ca. 1200 v.Chr. in reiner Form bekannt war [1]. Bei Homer ist der Begriff der „zinnernen Beinschienen“ beschrieben, und Hippokrates nennt es das „gesündeste der Metalle“ [2]. Das Metall kann wegen seines tiefen Schmelzpunkts leicht gegossen werden, und zur Zeit der Römer gab es bereits den Beruf des Zinngießers (stagnator oder stannator). Ess- und Trinkgefäße aus Zinn waren über Jahrhunderte beliebt und erwiesen sich z.B. gegenüber Wein in Vergleich zu Eisen, Kupfer oder Bronze als weniger oxidationsempfindlich, was dazu führte, dass auf dem Konzil von Reims 813 verabschiedet wurde, dass Priester in Gemeinden mit Geldmangel statt Gold- und Silberkelchen billigere Zinngefäße nutzen durften.

Autor:

Prof. Dr. Thomas Fässler
Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit
Schwerpunkt Neue Materialien
Department Chemie,
Technische Universität München



Abb. 1: Erste wissenschaftliche Abhandlung zum Element Zinn [4]. (Münchner Digitalisierungszentrum, Digitale Bibliothek, Bayerische Staatsbibliothek, http://reader.digital-e-sammlungen.de/de/fs1/object/display/bsb10071941_00003.html)

Große mediale Aufmerksamkeit erlangte das Element Zinn 1784. Zu dieser Zeit war Zinn umfassend als Geschirr im Haushalt und bei den Armeen im Einsatz, und es machte das Gerücht die Runde, dass Zinn wegen des Arsengehalts aus dem Alltag zu verbannen sei. Grundlage war eine wissenschaftliche Abhandlung Mitte des 18. Jahrhunderts von Henkel und Marggraf, die beschrieb, dass Zinn große Mengen Arsen enthielte [3]. Aber erst nach dessen Übersetzung ins Französische schlug der Bericht Wellen, so dass das französische Kriegsheer beim königlichen französischen Staats- und Ober-Feldapotheker Bayen eine Studie in Auftrag gab (Abb. 1). In der Übersetzung liest man: „so lange als die Versuche dieser beyden Chymisten in Frankreich, blos den kleinen Theil von Einwohnern bekannt wurden, die daselbst die Chymie studiren, so machte sie bey uns (Frankreich) eben so wenig Eindruck als in Deutschland. Da aber die Schriften des Herrn Marggrafs übersetzt und so herausgegeben wurden, daß sie einer größern Anzahl von Lesern unter die Hände kamen, so hatten sie auf einige eine ganz andre Wirkung. Man hörte sogleich vom Zinn und von dem Arsenik, den es enthielte, sprechen, und mancher der die Marggrafischen Schriften nie gelesen hatte, führte sie an und behauptete immer, man müsse ein Metall, das durch eine so furchtbare Substanz verdorben wäre gänzlich verbannen.“ [4]. Schlussendlich ergaben die Untersuchungen, dass die Gefahr bei handelsüblichem Zinn eher von durch die Zinngießer illegal zugesetztes Blei als dem Arsen zuzuschreiben war: „...und daß im Gegentheil aller der Schade, den zinnerne Gefäße verursachen können, einzig und allein von dem gesetzwidrigen Verfahren der Zinngießer herrühre, welche das zu verarbeitende Zinn mit zu häufigem Bleye versetzen.“ [4]. Diese Unsitte war bereits nach dem 30-Jährigen Krieg (1618 – 1648) eingeführt worden, als Zinn in Folge der Materialknappheit sehr stark mit Blei legiert wurde, so dass die Gegenstände sehr dunkel und schwer waren.

Neben den wissenschaftlichen Inhalten ist diese Schrift als ein früher Beleg zu sehen, wie jeher durch unkritische Übernahmen von auszugsweisen Inhalten durch Nicht-Chemiker Tatsachen geschaffen werden, die irreführend sind und sogar zu sinnlosen wirtschaftlichen Veränderungen führen können.

Ein Metall mit „kovalentem Charakter“ – Geschichten zur Zinnpest

Ca. 150 Jahre später stand Zinn wieder im medialen Mittelpunkt, und bis heute wird die Frage, ob die Zinnpest den Soldaten Napoleons beim Russlandfeldzug 1812 zum Verhängnis wurde, da die Zinnknöpfe ihrer Uniformen in der russischen Kälte zerbröselten und die Soldaten erfroren, kontrovers diskutiert. Tatsache ist, dass Zinn bei Tempera-

turen unter 13.2°C einer allotropen Umwandlung unterliegt, die allerdings kinetisch enorm gehemmt ist und deshalb sehr langsam erfolgt. Kristallisationskeime dieser sogenannten α -Modifikation bewirken eine Herabsetzung der kinetischen Hemmung, was den Begriff „Zinnpest“ prägte [5,8]. Die Umwandlung bei Temperaturerhöhung erfolgt spontan.

Aus heutiger Sicht ist diese Phasenumwandlung immer noch faszinierend, denn sie zeigt, wie nahe metallische und kovalente Bindung energetisch beieinanderliegen können. Bereits unter Standardbedingungen weicht das Metall Zinn in seiner tetragonalen Form deutlich von den dichtesten Kugelpackungsmodellen, die bei Metallen sehr häufig sind, ab. Und nur knapp unterhalb den Standardbedingungen erfolgt die Umwandlung des metallischen β -Zinns (weißes Zinn) in die α -Modifikation (graues Zinn), in der die Atome wie beim Element Kohlenstoff die Diamantstruktur mit tetravalenten Atomen ausbilden (Abb. 2). Analog dem Wasser tritt das Paradoxon auf, dass die Tieftemperaturform weniger dicht ist als die Hochtemperaturform. Den kovalenten Charakter der Bindungen zwischen den Zinnatomen in der Tieftemperaturmodifikation kann man direkt an der Versprödung des sonst duktilen Zinns erkennen, welche zusammen mit der Volumenzunahme beulenartige Veränderungen auf der Oberfläche bewirkt (Abb. 3a und 3b) [6].

Wie beim oben beschriebenen Arsengehalt gab es bis zur wissenschaftlichen Klärung des Phasenübergangs ins Mystische reichende Berichte zum Zerfall von Orgelpfeifen, Münzen, Knöpfen und Zinnbarren (Abb. 4). Obwohl diese

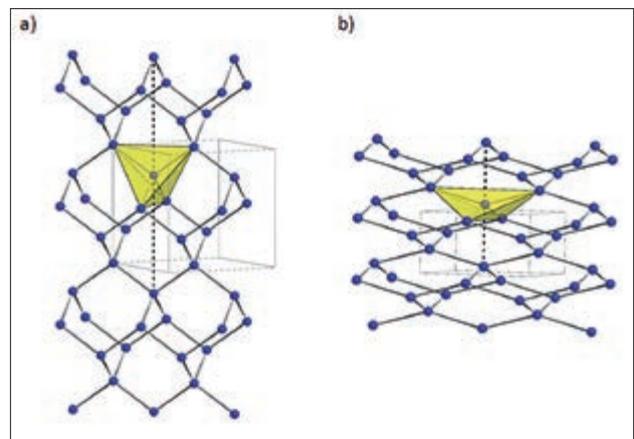


Abb. 2: Atomare Struktur der Elementmodifikationen a) α -Sn (graues Zinn) und b) β -Sn (weißes Zinn). Topologisch sind die Strukturen der beiden Formen verwandt: Stauchung der kubischen Elementarzelle im α -Sn entlang einer Richtung, Abflachung des Tetraeders und Erhöhung der Koordinationszahl von 4 auf 4+2 in β -Sn. Die Phasenumwandlung ist allerdings 1. Ordnung und folgt nicht diesem Symmetriepfad. (Thomas Fässler, TU München)

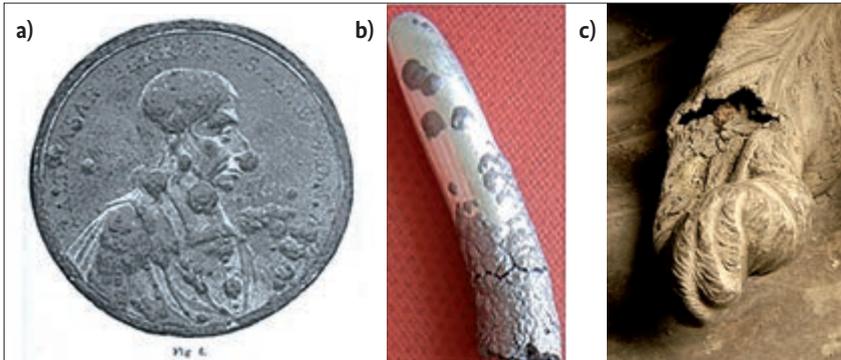


Abb. 3: a) Münze mit Zinnpest [14], b) durch Temperaturniedrigung beginnende Phasenumwandlung an einer Zinnstange (Foto: Joachim Harwardt, <http://illumina-chemie.de/zinnpest-t3842.html>) c) Korrosion und nicht Zinnpest an den Zinnsärgen in der Wiener Kapuzinergruft (Foto: TU Wien, www.tuwien.ac.at/aktuelles/news_detail/article/4197).

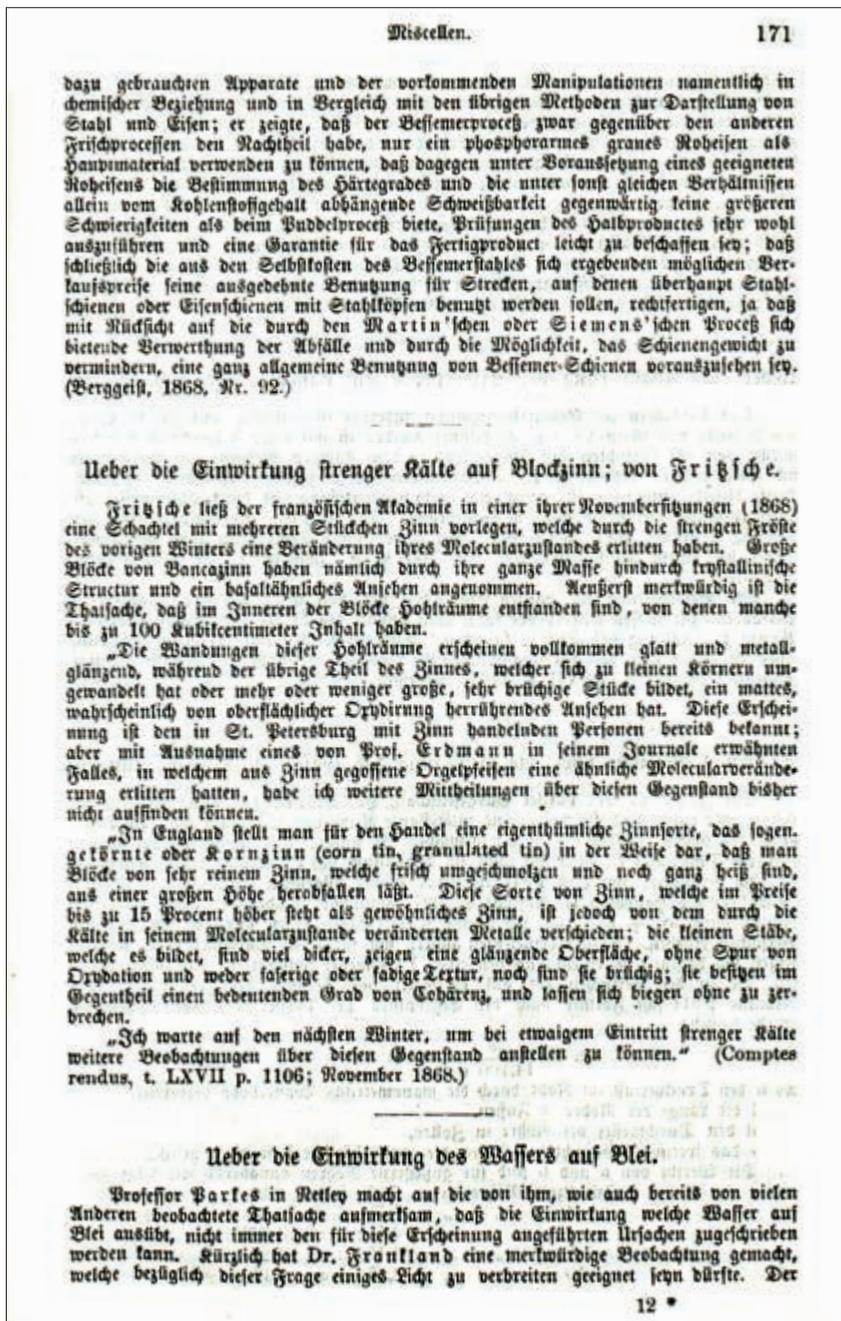


Abb. 4: Artikels des Polytechnischen Journals von 1869 (<http://dingler.culture.hu-berlin.de/journal/page/pj191?p=00000193> sowie [5])

Berichte in der Publikation von E. Cohen und C. van Eijk grundlegend aufgearbeitet wurden [5], werden die Geschichten bis heute weitergetragen. So darf man den Berichten, in denen kaltebedingte Verwerfungen auf Münzen oder dem Zerfall von im Zollhaus von St. Petersburg gelagerten Blöcken von Banca-Zinn – dem früher überwiegend verwendeten Handelszinns – Glauben schenken, doch findet man keine belastbaren Belege zu der Geschichte der kaltebedingten Zerbröselung der Uniformknöpfe der Soldaten Napoleons während des Russlandfeldzugs 1812, welche zu deren Niederlage geführt haben soll. Hier handelt es sich lediglich um eine Annahme, die in einem unterhaltsamen Buch über „Moleküle“ gemacht aber nicht belegt wurde [7]. Wie diese Geschichte erweisen sich auch andere, insbesondere im Internet verbreiteten Berichte zur Zinnpest bei genauer Betrachtung als Mär. Allerdings waren in einem Militärlager auch Knöpfe gelagert worden, die ebenfalls zerfallen sein sollen. Bei Orgelpfeifen mag man dem Bericht von L. Erdmann von 1851 Glauben schenken, im Allgemeinen [8] und auch in der Wiener Kapuzinergruft (Abb. 3c) sind jedoch häufiger Korrosion, welche ebenfalls zu Verwerfungen der Zinnoberfläche führt, die Schadensursache. In vielen Fällen wurde nicht reines

Zinn verarbeitet, sondern eine bleihaltige Zinn-Legierung, welche die kinetische Hemmung zur Phasenumwandlung zudem erhöht oder die Phasenumwandlung vollständig unterdrückt. Zusätze von Arsen, Blei, Antimon oder Bismut hemmen, Zink sowie Aluminium erleichtern hingegen die Phasenumwandlung.

Im Vergleich zur Zinnpest sind deutlich weniger Berichte verfügbar, in denen die elektrischen und elektronischen Eigenschaften der Tieftemperaturmodifikation des Zinns belegt sind. Durch die Versprödung der Zinn-Einkristalle lässt sich daran keine Messung der elektrischen Leitfähigkeit durchführen, und beim Verpressen der spröden Pulver bildet sich wieder die β -Form aus. Der einzige dem Autor zweifelsfrei bekannte Nachweis erfolgte durch Hochfrequenzverlust-Messungen, bei welchen die Analogie des temperaturabhängigen Verhaltens des Zinns zu den halbleitenden Elementen Silicium und Germanium hergestellt werden konnte [9].

Polyanionen des Zinns – 85 Jahre bis zur strukturellen Aufklärung des „Nonastannids“

Die Klärung der eigentümlichen Eigenschaft des Elements Zinn, neben Kationen entgegen den Eigenschaften der meisten Metalle auch Anionen zu bilden, erwies sich als sehr lang-

wierig. Von der Beobachtung, dass in flüssigem Ammoniak gelöstes Natrium mit Metallen tieffarbene Lösungen ausbildet [10], bis zum ersten strukturellen Nachweis des Polyanions $[\text{Sn}_9]^{4-}$ [11], vergingen 85(!) Jahre. Dazwischen brachten Eduard Zintl's genaue analytische Verfahren Hinweise auf das Vorliegen von Polyanionen, deren Bindungscharakter die herkömmlichen Atombindungsmodelle sprengte. Die bindungstheoretische Beschreibung gelingt, wenn man die Regeln, die für die Beschreibung der Elektronenmangelverbindungen der polyedrischen Borwasserstoffmoleküle herangezogen werden, erweitert. Bis heute steht die faszinierende Chemie der Polyanionen des Zinns im Mittelpunkt des Interesses (Abb. 5a). Die Liganden-freien Cluster stellen eine quasi aktivierte, lösliche und sehr reaktive Elementform dar, die eine Vielzahl von Reaktionen ermöglicht und einen Zugang zu sogenannten „intermetalloiden Clustern“ eröffnet [12]. Durch Disproportionierungsreaktionen ist der Aufbau von Atomclustern möglich, die z.B. aus bis zu 15 Zinnatomen und vier Titanatomen aufgebaut sind, wobei die Titanatome entweder an Liganden gebunden sein können, oder auch wie in intermetallischen Verbindungen Liganden-frei an Zinnatome gebunden sind (Abb. 5c) [13].

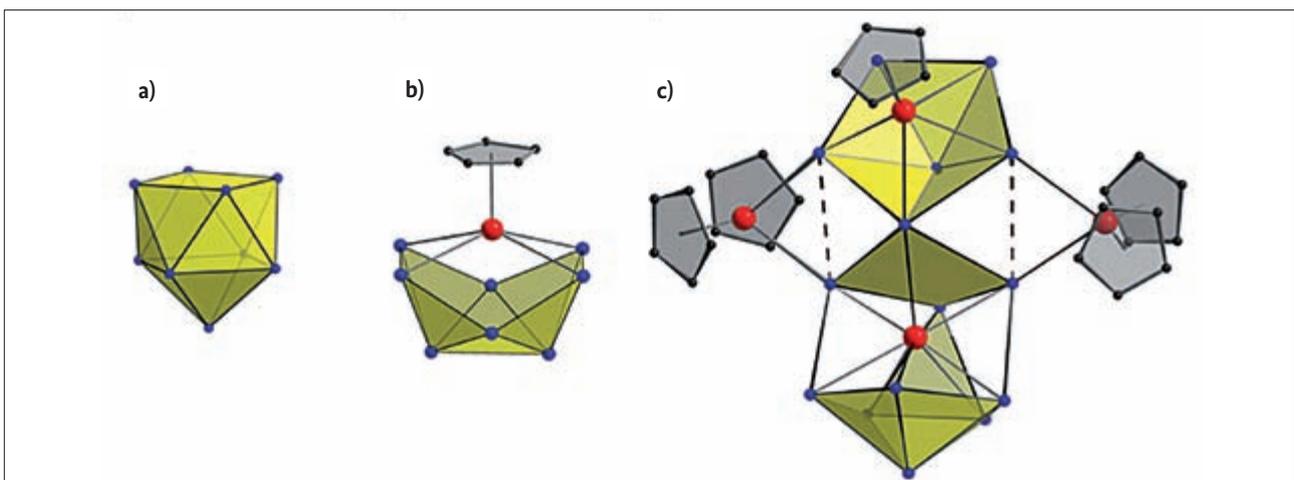


Abb. 5: Atomare Strukturen von Zinn-Polyanionen. a) $[\text{Sn}_9]^{4-}$, [11], b) $[(\text{CpTi})(\text{Sn}_8)]^{3-}$, c) $(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\text{CpTi})\text{Ti}(\text{Sn}_{15})^{4-}$ [13]. (Cp = C_5H_5), Sn-, C- und Ti-Atome sind blau, schwarz bzw. rot dargestellt. (Thomas Fässler, TU München)

LITERATUR

- [1] Bronze Age tin rings from the Tollense valley, J. Krüger, F. Nagel, S. Nagel, D. Jantzen, R. Lampe, J. Dräger, G. Lidke, O. Mecking, T. Schüler, T. Terberger, *Prähistorische Zeitschrift*, 2012, 87, 19-43.
- [2] Bronze – Beitrag zur Technikgeschichte, Wissenschaftlicher Aufsatz, 2010, 36 Seiten, Ingenieurwissenschaften – Metallbautechnik / Metallverarbeitung, W. Piersig.
- [3] A. S. Marggraf, *Hist. Acad. Sci. Berlin* **1747**, 33.
- [4] Herrn Bayen, Königl. französischen Staats- und Ober-Feldapothekes chymische Untersuchungen über das Zinn, und Beantwortung der Frage: Ob man sich ohne Gefahr zu ökonomischen Gebrauche der zinnernen Gefäße bedienen könne? Auf Befehl der Französischen Regierung, übersetzt von D. Johann Gottfried Leonhardi, Siegfried Lebrecht Crusius, Leipzig, 1784, S. 161 (<http://vd18.de/de-bsb-vd18/content/title-info/26019008>).
- Anmerkung: In derselben Schrift wird auch das Zinnblech (Weißblech) untersucht. Der Begriff des Lokalelements war noch nicht geboren, doch die damit verknüpften Probleme von Zinn-überzogenen Eisenflaschen schon wohlbekannt: „Man darf also nicht hoffen, daß man Wein oder irgend eine andere sauerliche Flüssigkeit in blechernen Flaschen aufbehalten könnte, in weniger als vier und zwanzig Stunden, würde der Wein eine Zerlegung anfangen, und einen dintenhaften Geschmack bekommen, der wie bekannt sehr unangenehm ist.“, *ibid.* S. 212.
- [5] Ueber die Einwirkung strenger Kälte auf Blockzinn. J. Fritzsche, *Polytechnisches Journal*, 1869, Band 191/Miszelle 3, 171. Der Begriff Zinnpest findet sich erstmals in: *Physikalisch-Chemische Studien am Zinn*, E. Cohen, C. van Eijk, *Z. Physik. Chem.* 1899, 30, 601-622.
- [6] Das Phänomen wurde in der wissenschaftlichen Literatur erstmalig erwähnt in [5] sowie Ueber eigenthümlich modificirtes Zinn, J. Fritzsche, *Ber. dt. chem. Gesellschaft*, 1869, 2, S 112 (DOI: 10.1002/cber.18690020156).
- [7] *Napoleon's Buttons, How 17 Molecules Changed History*, P. Le Couteur, J. Burreson, J. P. Tarcher/Penguin, 2004.
- [8] „Zinnpest ist als Begriff schon alt und wurde gerne verwendet, um unliebsame Orgeln leichter aufgeben zu können. (...) In der Praxis findet dieser Vorgang jedoch, zumindest im Orgelbau, nur extrem selten statt.“ aus Mitteilungen aus dem LVR-Amt für Denkmalpflege im Rheinland, Heft 21, 2014. Durch das dem Zinn zugesetzte Blei entsteht durch Kontakt mit Eichenholz und dem eingesetzten Weißblei Bleikorrosion.
- [9] Elektrische Eigenschaften des grauen Zinns. B. Busch, J. Wieland, H. Zoller, *Helv. Phys. Acta* 24, 1951, 49-62.
- [10] Action du sodammonium et du potassammonium sur quelques métaux. M. Joannis, *Hebd. Seances Acad. Sci.* 1891, 113, 795.
- [11] Zintl's "Polyanionige Salze": Darstellung und Eigenschaften der kristallinen Verbindungen $[\text{Na}_4\text{7en}]_{\text{Sn}_9}$, $[\text{Na}_4\text{5en}]_{\text{Ge}_9}$, $[\text{Na}_3\text{4en}]_{\text{Sb}_7}$ und ihrer Lösungen. Die Kristallstruktur von $[\text{Na}_4\text{7en}]_{\text{Sn}_9}$. L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* 1976, 109, 3404.
- [12] Homoatomic Zintl Ions, Cage Compounds, and Intermetalloid Clusters of Group 14 and Group 15 Elements. S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 3630.
- [13] On the formation of intermetalloid clusters: Titanocen(III)diammin as a versatile reactant towards nonastannide Zintl Clusters. C. B. Benda, M. Waibel, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 522.
- [14] E. Cohen, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Band, 1911, 17, 181.

Blei – Untergang der Römer und Solarzellen der nächsten Generation?

**Autoren:****Prof. Dr. Stefanie Dehnen**

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften Philipps-Universität Marburg,

**Dr. Günther Thiele**

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften Philipps-Universität Marburg

Name und Eigenschaften

Der deutsche Name Blei stammt vom indogermanischen *bhlei*, was schimmern, leuchten, glänzen bedeutet. Der lateinische Ausdruck *plumbum* bezeichnet die (Siegel-)Plombe, welche traditionell aus Blei gefertigt wurde. Im Altertum galt Blei als Planetenmetall und wurde aufgrund seiner „Schwere“ dem langsamen, lichtschwachen Saturn zugeordnet, der mit dem gleichen Symbol dargestellt wurde (siehe Abb. 1).



Abb. 1: Die stilisierte Sichel als alchemistisches Symbol für Blei und Zeichen für den Planeten Saturn.

Blei ist das schwerste stabile Element des Periodensystems. Die drei Bleisotope ^{206}Pb , ^{207}Pb und ^{208}Pb – letzteres mit doppelt magischem Kern – sind Endprodukte der drei natürlichen Zerfallsreihen und somit verhältnismäßig häufig in der Erdkruste.

Aufgrund der langen Halbwertszeiten von Uran und Thorium ist somit eine im Vergleich zur Radiocarbonmethode verlässliche Datierung von sehr alten Proben (Millionen von Jahren) möglich. Dank leicht unterschiedlicher Isotopenverhältnisse

in Chargen unterschiedlicher Fundorte kann durch die Isotopenbestimmung von antiken Fundstücken auf traditionelle Handelsrouten geschlossen werden. Bleiblocke werden heute unter anderem zur Abschirmung gegen Gamma- und Röntgenstrahlung in Bleischürzen, Bleiglas und Streustrahlrastern verwendet.

Reaktivität, Toxizität und der Untergang der Römer

Frisch geschnittenes Blei ist metallisch-silbern, bildet an Luft jedoch zügig eine passivierende Oxidschicht (Bleiasche) von matter, bläulich-weißer Farbe. Dieses hinterlässt über Papier gezogen einen grauen Strich, was sowohl die einstige Anwendung, als auch die noch immer übliche Bezeichnung des Bleistifts erklärt. Als feinverteiltes Pulver ist Blei an Luft bereits bei Raumtemperatur selbstentzündlich (pyrophores Blei). Hierbei wird zunächst gelbe Bleiglätte PbO und bei höherer Temperatur schließlich rote Menninge Pb_3O_4 ($2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$) gebildet.

Weitere passivierende Oberflächenschichten entstehen auch nach Behandlung mit Schwefel-, Fluss- oder Salzsäure, weshalb vor allem im chemischen Apparatebau spezielle Anwendungen für Blei gefunden wurden. Trotz schützender Sulfat- und Carbonatschichten (bei „hartem“ Wasser), geht bei bleiernen Trinkwasserleitungen ein wenig Blei in das Wasser über, höchstwahrscheinlich aber nicht so viel, dass von einer Gesundheitsgefahr ausgegangen wird. Die Symptome einer chronischen Bleiexposition, bei denen sich Pb^{2+} in Knochen, Zähnen und Haaren einlagert, werden als Bleikrankheit bezeichnet und haben unter anderem Müdigkeit, Appetitlosigkeit, Kopfschmerzen und Muskelschwäche als Symptome. Der Untergang des römischen Reiches wird zum Teil auf chronische Bleivergiftungen besonders bei Bürgern höheren Rangs zurückgeführt. Dass sich dies auf die römischen Wasserrohrleitungen und aus Blei gefertigte Küchengeräte zurückführen lässt, ist allerdings unwahrscheinlich; vielmehr vermutet man, dass das dem Wein als Süßungsmittel zugesetzte Blei(II)acetat – sogenannter Bleizucker (Defrutum) – die Vergiftungen hervorgerufen hat. Das Defrutum selbst wurde durch Kochen von Traubenmost in Bleigefäßen gewonnen.

Verwendung – vom Altertum bis heute

Blei wird seit der frühen Bronzezeit verwendet. Bis zur Ablösung durch Zinn zur Darstellung von Bronzen, als Material zur Darstellung von Alltagsgegenständen – von der Vase bis zum Sarg –, zunächst als Schleudergeschosse, später als Projektile von Handfeuerwaffen, und seit dem römischen Reich bis in die 1970er Jahre zur Herstellung von Wasserleitungen. Hiervon leitet sich auch das englische Wort *plumber* für Rohrverleger ab. Bleidächer waren im Mittelalter allerdings der Aristokratie vorbehalten. Wegen ihrer Abschirm Eigenschaften gegen Röntgenstrahlen werden Bleiglasfenster in Röntgen-Diffraktometern verwendet. Die in Sakralbauten gefeierten „Bleiglasfenster“ hingegen enthalten kein Bleiglas – hier bezieht sich der Name vielmehr auf die Verarbeitung: Bunte, einfarbige oder bemalte Glasstücke werden mit zusammengelöteten Bleiadern zusammengehalten. Aufgrund ähnlicher Dichte und Duktilität galt Blei in der Alchimie zudem als idealer Ausgangsstoff zur Synthese von Gold – ein bis heute nicht verwirklichter Traum.

Während der Industrialisierung kam das Metall im Bleikammervverfahren zur Schwefelsäureherstellung zum Einsatz und wurde somit zum wichtigsten Nichteisenmetall. Heute werden etwa 60% der geförderten Menge Blei zur Herstellung von Bleiakumulatoren verwendet, die als Autobatterien zum Einsatz kommen. Eine weltweit große Bedeutung fand das Element in Form von Tetraethylblei (oder Bleitetraethyl), das Ottokraftstoffen als „Antiklopfmittel“ zugesetzt wurde, weil es unkontrollierte Zündungen des Treibstoffgemisches reduzierte. Die Weiterentwicklung der Motortechnologie ermöglicht es heute, ohne diesen Zusatz auszukommen, so dass weltweit (Ausnahmen: Afghanistan, Algerien, Irak, Jemen, Myanmar, Nordkorea) nur noch bleifreies Benzin an Tankstellen vertrieben wird. Als Additiv in Flugbenzin hingegen ist es noch überall im Einsatz.

Vorkommen, Entdeckung und Strukturen

Blei tritt selten gediegen vor, ist aber trotzdem als eigenständiges Mineral anerkannt. Es kommt in zahlreichen Regionen der Erde, darunter einigen europäischen Ländern – von Finnland über Deutschland bis Italien, mit den größten europäischen Vorkommen in Schweden und Polen –, und auf dem Mond vor. Das bedeutendste Bleierz ist Galenit (PbS, Bleiglanz), jedoch kommen weitere Mineralien natürlich vor, wobei über 500 bekannt sind. Darunter sind Cerussit: PbCO_3 (Weißbleierz), Krokoiit: PbCrO_4 (Rotbleierz), und Anglesit: PbSO_4 (Bleivitriol).

Aufgrund weitgehend geschlossener Wertstoffketten ist die bedeutendste Bleiquelle heute das Recycling, wobei insbesondere gebrauchte Autobatterien zu Sekundärblei aufgearbeitet werden. Die klassischen Darstellungsverfahren der Röstreduktion und Röstreaktion werden weitgehend im sog. Direktschmelzverfahren zusammengeführt, wobei dabei anfallende Edelmetalle (v.a. Silber) wesentlich zur Wirtschaftlichkeit der Bleigewinnung beitragen. Die anschließende mehrstufige pyrometallischen und elektrolytischen Raffinationsschritte liefert Weichblei („Hüttenblei“) mit 99.9-99.97% Reinheit, oder Feinblei mit bis zu 99.99% Reinheit. Spuren von Verunreinigungen erhöhen die Härte enorm, was den Gebrauch als Letternmetall (Blei mit 5-6% Zinn, 28-29% Antimon) oder Lagermetall (auch Bahnmetall: zusätzlich mit Spuren von Alkalimetallen) ermöglicht.

Bedeutung von Blei in der aktuellen chemischen Forschung

Die aktuell am intensivsten untersuchte Verbindungsklasse, die Blei-Ionen enthält, ist die der Perowskite [1]. Die Verbindungen werden als Solarzellen der nächsten Generation und für Anwendungen als lichtemittierende Feldeffekttransistoren diskutiert. Seit der ursprünglichen Entdeckung der photo-physikalischen Eigenschaften von Halogenidoplumbaten mit perowskitischen Strukturen im Jahre 2009 ist eine große Zahl an Veröffentlichungen erschienen, wobei die ursprüngliche Effizienz entsprechender Solarmodule von 3.8% auf aktuell ca. 20% erhöht werden konnte. Zur Synthese wird hierbei, neben diversen Substitutions- und Dotierungsverfahren unter Permutationen der eingesetzten Elementkombinationen, auch der Einsatz organischer Kationen und Meso-, Mikro- oder Nanostrukturierung beschrieben. Auch zahlreiche theoretische und weitergehende physikalische Untersuchungen zu den Mechanismen optischer und elektronischer, makro- und mikroskopischer Prozesse werden untersucht. Die Verbindungen sind möglicherweise auch für die Konstruktion von stabilen Nahband-Röntgenlasern geeignet, und es wurden photoinduzierte Änderungen der Refraktionsindices, aber auch blaue Lumineszenz, Halbmetallizität und hohe magnetische Ordnungstemperaturen berichtet.

Weitere potentielle Anwendungen werden für Bleiselenid und daraus gewonnene Nanoröhren als so genannte *multiple-exciton*-Generatoren, sowie modifizierte PbSe-Quantenpunkte als hochpotente elektronische und optoelektronische Materialien diskutiert. Die kleinste Baueinheit des PbSe, als molekulares CO-Homolog, wurde ebenfalls kürzlich synthetisiert und beschrieben [2].

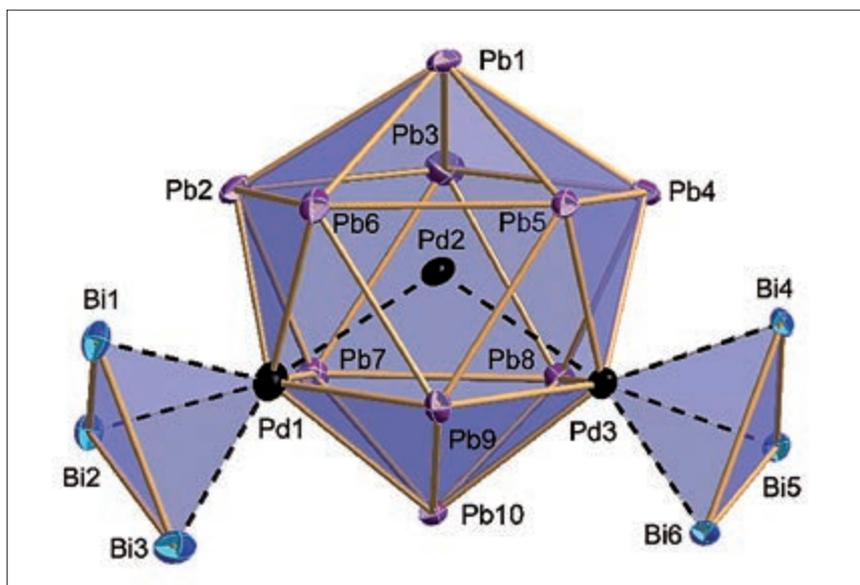


Abb. 2: Struktur des intermetalloiden Anions $\{\text{Pd@Pb}_{10}[\text{Pd}(\text{Bi}_3)_2]\}^{4-}$ [3].

Von bisher eher akademischem Interesse sind die bleihaltigen Zintlionen, die als Archetypen dieser Verbindungsklasse bereits vor über 100 Jahren das erste Mal von *Joannis* beschrieben und später von *Zintl* systematisch dargestellt und analysiert wurden. Heute kennt man eine Vielzahl homoatomarer und seit kurzem auch binärer oder ternärer intermetalloide Clusteranionen (siehe Abb. 2), deren Eigenschaften derzeit intensiv untersucht werden [3].

Aufgrund seiner Stellung im Periodensystem ist Blei eine populäre „Spielwiese“ für quantenchemische Studien mit speziellem Fokus auf relativistischen Effekten. Die einzigartige Elektronenstruktur, die oft von einem inerten 6s-Elektronenpaar gekennzeichnet ist (*inert pair*), ermöglicht darüber hinaus aber auch weitere Anwendungsgebiete [4]. So werden zum Beispiel nicht-linear optische Eigenschaften genau dieser Tatsache zugeschrieben.

Mit der chemischen Inertheit des 6s-Elektronenpaars geht die intrinsische Eigenschaft des Bleis einher, die vierwertige Oxidationsstufe zu meiden. Lange Zeit gab es Pb(IV)-Verbindungen tatsächlich nur in Kombination mit Anionen

oder Donorliganden, die Halogen-, Stickstoff- oder Sauerstoff-Atome enthalten. Bleidioxid wirkt entsprechend als starkes Oxidationsmittel, während dessen schweren Homologe, Bleidisulfid,-diselenid und -ditellurid, bis heute nicht isoliert wurden. Die einzige anorganische Verbindung, in der Blei in der Oxidationsstufe +IV vorliegt, ohne dass ein Anion oder ein Ligand mit hoher Elektronegativität im Spiel ist, wurde kürzlich mit dem Kaliumsalz des Anions $[\text{PbSe}_4]^{4-}$ vorgestellt [5].

Schlussendlich geht in jeder der anwendungsorientierten Forschungsgebiete der Trend dahin, Blei durch weniger giftige und weniger umweltschädliche Elemente zu ersetzen, oder auf die Verwendung von Bleiverbindungen (wie etwa dem Tetraethylblei im Straßenverkehr) gänzlich zu verzichten. Dementsprechend sind verstärkte Forschungsarbeiten auf die hochselektive (mikro-)Spurenanalyse von Blei-Ionen und Bleiverbindungen und die Möglichkeit der Kontaminationsminderung konzentriert, wobei aktuell eine Vielzahl unterschiedlicher Sensor- und Absorbermaterialien, darunter MOFs, Zeolithe und deren Verwandte, untersucht werden.

LITERATUR

- [1] N.-G. Park, *materialstoday*, **2015**, 18, 65-72.
- [2] G. Thiele, Y. Franzke, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 11437-11442; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11283-11288.
- [3] R. Ababei, W. Massa, K. Harms, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 13786-13790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13544-13548.
- [4] X. Dong, Q. Jing, Y. Shi, Z. Yang, S. Pan, K. R. Poeppelmeier, J. Young, J. M. Rondinelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9417-9422.
- [5] G. Thiele, T. Krüger, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 4787-4791; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4699-4703.

Stickstoff – unverzichtbar für Mensch, Tier und Pflanze

Stickstoff ist für das Leben auf unserem Planeten von zentraler Bedeutung. Auf alle 100 Kohlenstoffatome, die eine Zelle aufnimmt, kommen 2-20 Stickstoffatome [1]. Dabei können Verbindungen des Stickstoffs vielfältige Funktionen in biologischen Systemen erfüllen – als Rohstoff für die Biosynthese z.B. von Aminosäuren, als Botenstoff bei der physiologischen Signaltransduktion (z.B. NO) [2] oder als Oxidationsmittel in mikrobiellen Prozessen unter anoxischen Bedingungen (z.B. Nitrat).

Stickstoff als Ressource: Verfügbar aber unreaktiv

Somit ist es nicht überraschend, dass das Wachstum von Pflanzen und damit auch die Ernährung der Weltbevölkerung entscheidend von der Zufuhr geeigneter Stickstoffquellen abhängt. Der Name *Stickstoff* (vom Entdecker Carl Wilhelm Scheele auch *verdorbene Luft* genannt) [3] bzw. franz. *Azote* (vom griechischen *azotikos*: das Leben nicht unterhaltend) mag daher zunächst irreführend erscheinen. Er

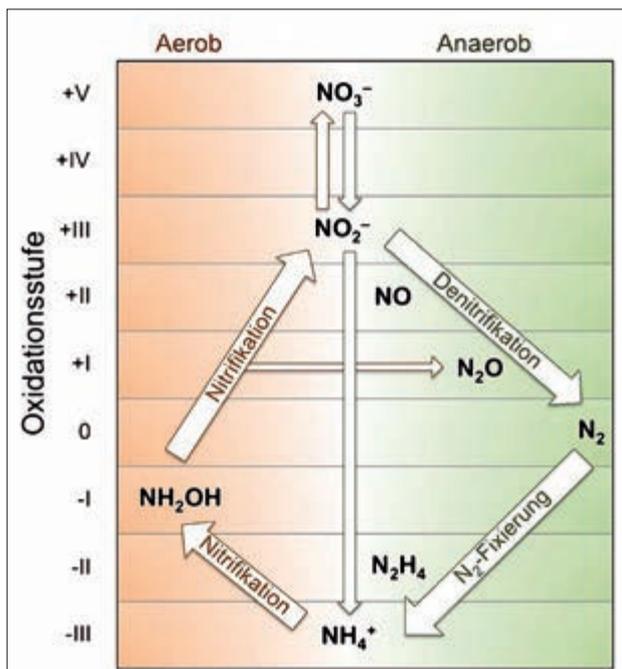


Abb. 1: Wichtigste mikrobielle Umwandlungsprozesse im Rahmen des globalen Stickstoffzyklus. (Quelle: D. E. Canfield, A. N. Glazer, P. G. Falkowski Science 2010, 330, 192)

Autor:

Prof. Dr. Sven Schneider
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen



bringt zum Ausdruck, dass die häufigste Form auf unserem Planeten (ca. 50%) – der uns umgebende gasförmige Distickstoff (N_2) in der Luft – chemisch äußerst reaktionsträge ist. So wird er in Laboratorien häufig als „Schutzgas“ verwendet, um unerwünschte Reaktionen von Verbindungen mit reaktiveren Bestandteilen der Luft wie Sauerstoff und Wasser zu verhindern. Die starke chemische Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen (945 kJ/mol) hat zur Folge, dass die N_2 -Spaltung in freie Stickstoffatome nur bei für Organismen unerreicher hohen Temperaturen erfolgt. Der Schlüsselschritt im globalen Stickstoffzyklus (Abb. 1) – die Summe der biogeochemischen und anthropogenen Transformation aller atmosphärischen, terrestrischen und aquatischen stickstoffhaltigen Verbindungen – ist somit die chemische Umsetzung des N_2 . Und in der Tat wird in diesem Kreislauf N_2 aus der Luft in Größenordnungen von mehr als 10^{15} g/Jahr zu chemisch reaktiverem Ammoniak (NH_3), bzw. Ammonium (NH_4^+), „fixiert“ [4]. Wie gelingt das?

Biologische Stickstofffixierung: Die Evolution der Biokatalyse

In der präbiotischen Welt beruhte die chemische Umwandlung von atmosphärischem N_2 , z.B. in NO, vor allem auf Hochenergieprozessen wie Blitzschlag oder Meteoriteneinschlägen. Bereits zu einem frühen Zeitpunkt der Evolution entstand aber ein faszinierendes Werkzeug, das es prokaryotischen Mikroorganismen ermöglichte, N_2 zu Ammoniak zu reduzieren. Das Enzym Nitrogenase katalysiert diese Reaktion unter Umgehung von Reaktionswegen, welche die Spaltung in freie Stickstoffatome erfordern. Damit gelingt die „Stickstofffixierung“ zwar bei Umgebungstemperatur, erfordert aber noch immer einen großen Energieaufwand: Pro umgesetztem Molekül N_2 werden 16 Äquivalente Adenosintriphosphat (ATP) – der universelle, molekulare Energieträger der Zellen – verbraucht, und Wasserstoff entsteht als Nebenprodukt (Abb. 2) [5].

Die effizienteste Nitrogenase enthält einen eisen- und molybdänhaltigen Kofaktor, an dem die chemische N_2 -Transformation stattfindet. Intensive Forschung über diese [FeMo]-Nitrogenase haben zu einem besseren, aber noch immer nicht vollständigen Verständnis der komplexen Sequenz von Einzelschritten geführt, nach denen die Gesamtreaktion abläuft [6]. Und selbst die Struktur des Kofaktors – ein einzigartiger Cluster aus sieben Eisen-, einem Molybdän-, neun Schwefel- und einem Kohlenstoffatom – wurde erst 2011 vollständig aufgeklärt (Abb. 2) [7]. Nach gegenwärtigem Stand der Forschung wird das N_2 -Molekül zunächst an einem Eisenatom gebunden und dann schrittweise die sechs Elektronen und Protonen auf den Stickstoff übertragen. Der Kofaktor ermöglicht die Reaktion durch Stabilisierung der N_xH_y -Intermediate.

Die evolutionsbiologische Bedeutung der Nitrogenase für die Entstehung des Lebens und der hohe energetische Preis für den Rohstoff NH_3 spiegeln sich auch in der Entstehung der [FeMo]-Nitrogenase wieder [8]. Neben dieser sind zwei weitere Formen bekannt, in denen das Molybdän durch Vanadium bzw. ein weiteres Eisenatom ausgetauscht sind. Diese älteren Enzyme sind jedoch weniger aktive Katalysatoren. Vor etwa 2,5 Milliarden Jahren begann durch Photosynthese betreibende Mikroorganismen die Konzentration von Sauerstoff in der Atmosphäre bis auf den heutigen Stand zu steigen. Dieser Wechsel zu oxidierenden Bedingungen führte zum Abfall der Eisenkonzentration in den Ozeanen nach Oxidation von Fe^{2+} -Ionen in weniger wasserlösliches Fe^{3+} . Im Gegenzug stieg die Konzentration von gelöstem Molybdän als lösliches MoO_4^{2-} . Die geringere Verfügbarkeit von Eisen wurde somit durch die Entstehung der aktiveren [FeMo]-Nitrogenase ausgeglichen. Die Nitrogenase dokumentiert somit beispielhaft den evolutionären Druck, welchen die Verfügbarkeit von essentiellen Elementen auf Organismen ausübt.

Technische Stickstofffixierung: Die Drosophila der heterogenen Katalyse

Auch für die moderne, industrialisierte Gesellschaft spielt die Ammoniaksynthese eine entscheidende Rolle. Die industriellen Verfahren für die Synthese stickstoffhaltiger Mineraldünger waren Voraussetzung für die Vervierfachung der Weltbevölkerung im 20. Jahrhundert. Die Grundlage dazu bildet das Haber-Bosch-Verfahren – die Hochdrucksynthese von NH_3 aus elementarem Stickstoff und Wasserstoff – das mittlerweile zur Vergabe von drei Nobelpreisen führte – an Fritz Haber (1919) für die Entwicklung des Katalysators, an Carl Bosch (1931) für die technische Realisierung und an Gerhard Ertl (2007) für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus (Abb. 3).

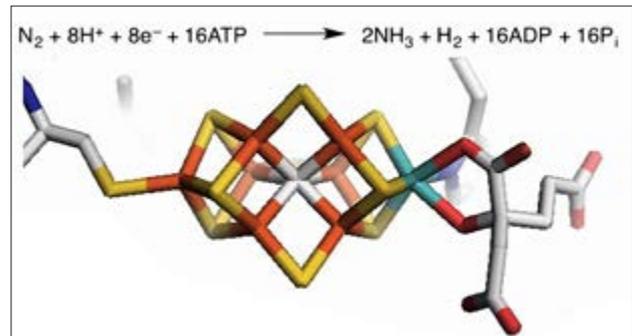


Abb. 2: Oben: Reaktionsgleichung für die biologische Stickstofffixierung mit [FeMo]-Nitrogenase. Unten: Struktur des katalytisch aktiven Kofaktors in der [FeMo]-Nitrogenase (orange: Fe, grün: Mo, gelb: S, rot: O, blau: N, grau: C). (Quelle: M. G. Scheibel, S. Schneider *Angew. Chem.* 2012, 124, 4605)

Die direkte Reaktion von N_2 und H_2 ist bei Raumtemperatur unmessbar langsam und benötigt daher sehr hohe Reaktionstemperaturen. Unter diesen Bedingungen ist aber die Ausbeute an Ammoniak sehr niedrig. Dieses Paradoxon löste Haber 1908 durch die Entwicklung von Katalysatoren, welche die Reaktion bei technisch realisierbaren Bedingungen (ca. 500°C und 300 bar) und mit brauchbaren Ausbeuten (ca. 20%) ermöglichen. Auch die modernen technischen Katalysatoren basieren auf dem Metall Eisen. Sie werden aus Magnetitpartikeln (Fe_3O_4) und weiteren Zuschlägen (CaO , Al_2O_3 , K_2O , SiO_2) durch Einwirkung von Wasserstoff im Reaktor zu einem komplexen, nanostrukturierten Feststoff umgewandelt, dessen lokale Struktur der von reinem Eisen ähnelt, aber auf größeren Längenskalen deutliche Unterschiede zeigt [9]. Trotz des komplexen Katalysatoraufbaus sind die Elementarschritte der Reaktion heute sehr gut verstanden – im Gegensatz zu vielen anderen katalysierten industriellen Prozessen, deren Entwicklung noch immer im Wesentlichen empirisch

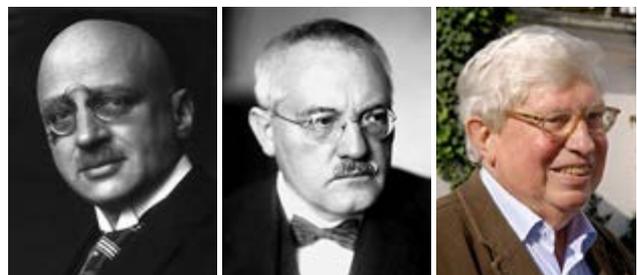


Abb. 3: Protagonisten der Stickstofffixierung: Fritz Haber (links), Carl Bosch (Mitte) und Gerhard Ertl (rechts).

(Fotos: links, The Nobel Foundation (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fritz_Haber.png), „Fritz Haber“, als gemeinfrei gekennzeichnet, Mitte: Nobel Foundation (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carl_Bosch.jpg), „Carl Bosch“, als gemeinfrei gekennzeichnet, rechts; Wolfram Däumel (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Prof_Ertl-Portrait.jpg), „Prof Ertl-Portrait“, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/de/legalcode>)

getrieben ist. Die Ammoniaksynthese fungiert somit auch als „Drosophila der Katalyse“, an der neue, rationale Konzepte der Katalyseforschung getestet und etabliert werden.

Neben der wissenschaftlichen Bedeutung sind besonders die Größenordnungen des industriellen Verfahrens beeindruckend: Ca. 160 Mio t Ammoniak wurden 2010 so hergestellt und verbrauchten etwa 1-2 % des Weltenergiebedarfs, vor allem für die Herstellung des Wasserstoffs aus Erdgas. Vier Fünftel davon gehen in die Düngemittelproduktion, von der die Ernährung etwa der halben Weltbevölkerung direkt abhängt. Das Haber-Bosch-Verfahren und die Biografie des Fritz Haber zeigen aber auch beispielhaft die Ambivalenz des industriellen Fortschritts und die Verantwortung der modernen Wissenschaft. So wären die großen Kriege des 20. Jahrhunderts ohne großtechnische Herstellung von Ammoniak und daraus von Nitraten nicht möglich gewesen. Und schließlich hat der immense, anthropogene Eintrag von Ammoniak in die Biosphäre Auswirkungen auf den globalen Stickstoffzyklus. Denn die unvollständige Verwertung von Mineraldüngern durch die gängigsten Nutzpflanzen (Weizen, Reis, Mais) führt zur erhöhten Freisetzung von Nitrat in die aquatische Umwelt und des sehr potenten Treibhausgases N_2O in die Atmosphäre durch mikrobielle Nitrifizierung (Abb. 1) [4].

Stickstofffixierung: Quo Vadis?

Die Faszination für die Stickstofffixierung als eine der zentralen Reaktionen für das Leben wie auch als wissenschaftliche Herausforderung ist 100 Jahre nach der Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens ungebrochen. Aktivere Katalysatoren könnten höhere Ausbeuten bei niedrigeren Temperaturen und Drücken ermöglichen. In dieser Hinsicht ist die Nitrogenase noch immer das Maß aller Dinge. Biomimetische Modellsysteme ermöglichten bereits die Ammoniaksynthese bei Normaldruck und Umgebungstemperatur, aber deren Effi-

zienz bleibt noch immer weit hinter dem natürlichen System und dem technischen Verfahren zurück [10]. Weitergehende Ansätze jenseits des NH_3 , wie die direkte Verwendung von N_2 als Stickstoffquelle für organische Moleküle, sind ebenso Gegenstand aktueller Forschung (Abb. 4).

Schließlich ist auch die Rückreaktion der Stickstofffixierung von Interesse: Die gut ausgebaute Infrastruktur zur Herstellung und Distribution qualifizieren den Ammoniak auch als interessantes Molekül für die chemische Energiespeicherung [11]. Durch katalytische Zersetzung kann dann der viel schwieriger zu lagernde Wasserstoff wieder freigesetzt und direkt einer Brennstoffzelle zur Stromerzeugung zugeführt werden. Einziges „Abfallprodukt“ dieses stickstoffbasierten Energiespeicherungskonzepts wäre wiederum: Stickstoff.

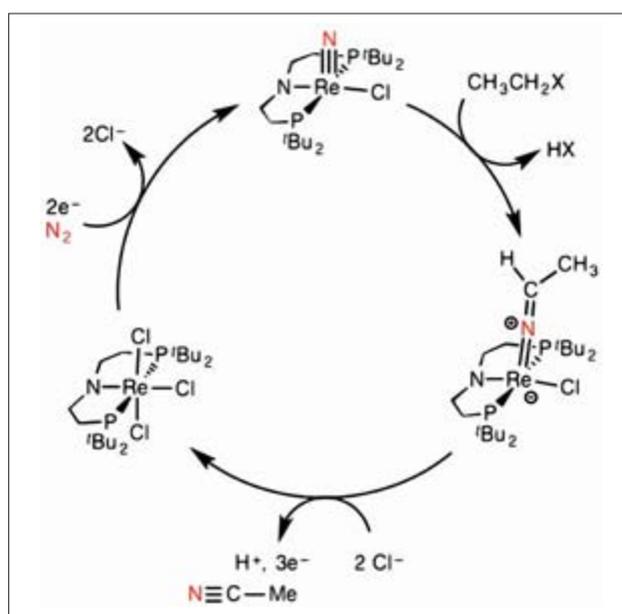


Abb. 4: Synthese von Acetonitril direkt aus N_2 . (Quelle: I. Klopsch, M. Kinauer, M. Finger, C. Würtele, S. Schneider *Angew. Chem.* 2016 (DOI: 10.1002/ange.201600790))

LITERATUR

- [1] R. W. Steiner, J. J. Elser, *Ecological Stoichiometry: The Biology of the Elements from Molecules to the Biosphere*, Princeton University Press, 1997.
- [2] www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1998/
- [3] Carl Wilhelm Scheele, *Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer*, S. L. Crusius, 1777.
- [4] D. E. Canfield, A. N. Glazer, P. G. Falkowski *Science* 2010, 330, 192.
- [5] B. K. Burgess, D. J. Lowe *Chem. Rev.* 1996, 96, 2983.
- [6] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, Z.-Y. Yang, D. R. Dean, L. C. Seefeldt *Chem. Rev.* 2014, 114, 4041.
- [7] a) K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer *Science* 2011, 334, 974; b) T. Spatzal, M. Aksoyoglu, L. Zhang, S. L. A. Andrade, E. Schleicher, S. Weber, D. C. Rees, O. Einsle *Science* 2011, 334, 940.
- [8] A. D. Anbar, A. H. Knoll *Science* 2002, 297, 1137.
- [9] R. Schlögl *Angew. Chem.* 2003, 115, 2050.
- [10] H.-P. Jia, E. A. Quadrelli *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 547.
- [11] F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 6278.

Phosphor – mehr als Bomben, Kampfstoff und Pestizide

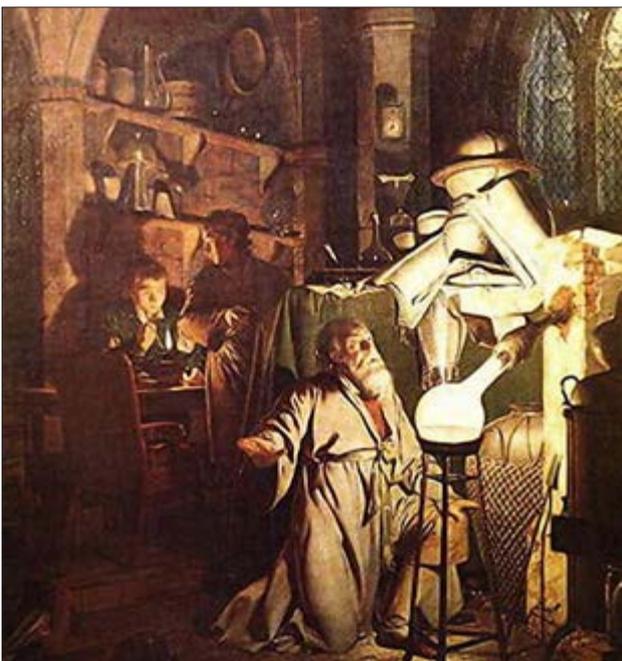


Autoren:

Professor Jan J. WeigandFachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
TU Dresden**Dr. Felix Hengersdorf**Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
TU Dresden

Phosphor – mehr als Bomben, Kampfstoff und Pestizide

Fragt man Leute auf der Straße zu Assoziationen zum Element Phosphor, wird man wahrscheinlich häufig die Schlagworte Brandbomben, Kampfstoffe oder Pestizide hören. Doch ebenso kritikwürdig wie diese Anwendungen sein mögen und das Element negativ belegen, so unverzichtbar ist Phosphat als Düngemittel in der Landwirtschaft.



Entdeckung durch Hennig Brand 1669 aus Urin

Entdeckt wurde das Element durch Hennig Brand im Jahr 1669, der jedoch eigentlich den Stein der Weisen zu finden gedachte. Dennoch war die Beobachtung des rätselhaften Leuchtens des weißen Phosphors bei Luftkontakt beeindruckend. Heute weiß man, dass dieses namensgebende Phänomen (*φωσ-φόρος* *phōs-phōros* für „lichttragend“) auf die Oxidation von Phosphorsuboxiden mit Luftsauerstoff zurückzuführen ist. Die Phosphor-Chemilumineszenz fand nach ihrer Entmystifizierung als „Mitscherlich Probe“ [1] (Eilhard Mitscherlich, 1794-1863) Eingang in die forensische Chemie (Abb. 1).

Heute: Elektro-Schmelzreduktion aus Apatit und drohende Phosphorkrise

Industriell wird weißer Phosphor durch elektrothermische Reduktion mit Kohle aus Apatit oder Phosphorit hergestellt. Die bekannten Vorkommen an diesen Mineralen, die sich zu 80% auf die vier Länder Marokko, Jordanien, Südafrika und China beschränken, gehen jedoch mittelfristig zur Neige.

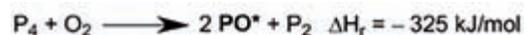


Abb. 1. links: Hennig Brand entdeckt den Phosphor: Bildausschnitt aus einem Gemälde des Malers Joseph Wright (1734-1797) [2]; rechts: ausgewählte Reaktionen, die das „magische“ Leuchten von P_4 durch Kontakt mit Disauerstoff erzeugen [3].

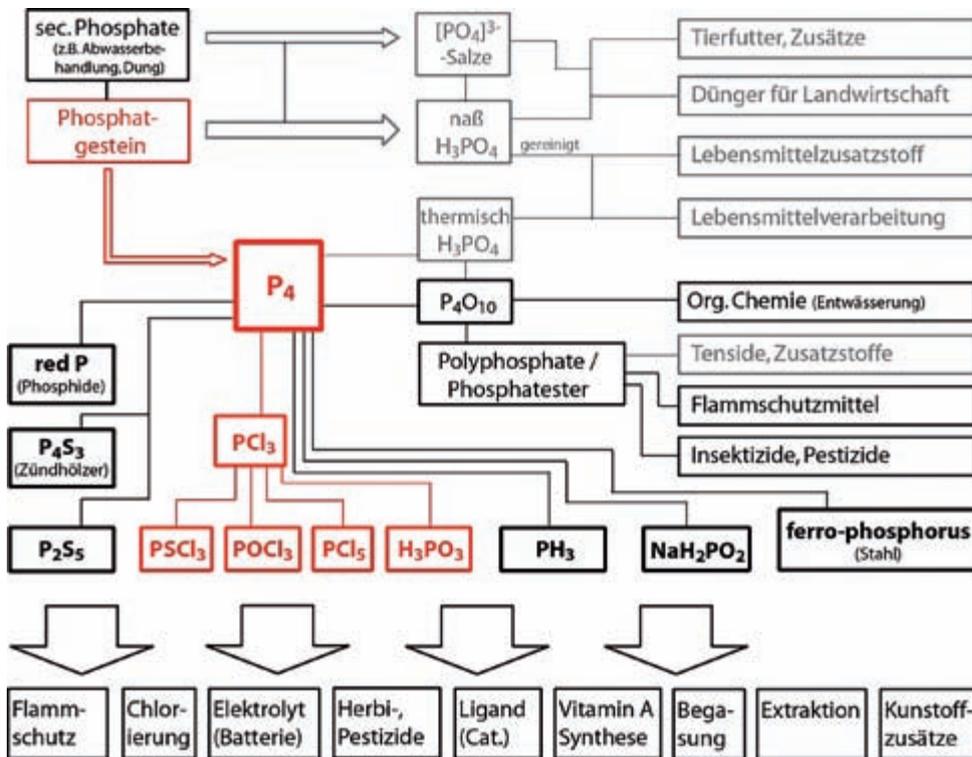


Abb. 2. Darstellung und ausgewählte Beispiele zur technischen Verwendung von P₄ [5].

phor liegt dabei molekular in Form von P₄-Tetraedern vor. Weißer Phosphor ist auch Ausgangsstoff für die meisten phosphorhaltigen Folgeprodukte. Dabei erfolgt in der ersten Stufe im Regelfall die Umsetzung mit Chlorgas zur Bildung von PCl₃, woraus durch weitere Chlorierung PCl₅ oder durch Oxidation POCl₃ hergestellt wird. Im Gegensatz zum roten und schwarzen Phosphor ist P₄ derart reaktiv, dass es sich an Luft selbst entzündet. Dieser Effekt wird beim Einsatz in Brandbomben genutzt.

Manche Endprodukte wie Tenside oder Pestizide mögen adäquat durch phosphorfreie Alternativen ersetzbar sein, wie jedoch sollen die essentiellen Düngemittel ersetzt werden? Eine große Aufgabe ist es, andere Quellen als die begrenzten mineralischen Vorkommen zu erschließen. Denn mit der Knappheit insbesondere Cadmium- und Uran-artermer Vorkommen steigt der Preis und damit erscheint die Frage nach der Rentabilität der Düngung besonders in Entwicklungsländern. Naheliegend ist dabei die Einführung einer Kreislaufwirtschaft. Bisher gelangt von Menschen ausgeschiedenes Phosphat überwiegend über das Abwasser in die Umwelt, wo es so stark verdünnt wird, dass eine Rückgewinnung unrentabel erscheint. Ein Ansatz ist die Nutzung des Klärschlammes aus Kläranlagen, welcher dann direkt als Düngemittel recycelt werden könnte. Jedoch gibt es dabei Bedenken über weitere Bestandteile des Schlammes wie etwa Medikamentenrückstände oder Schwermetalle. Dessen Verbrennungsrückstände finden jedoch meist nur den Weg in Deponien oder als Füllmaterial in Asphalt oder Beton. Weiterhin sind Gülle, aber auch Knochen ein möglicher Ausgangsstoff für die Rückgewinnung [4].

Weißer Phosphor

Bekannt ist Phosphor auch für seine Vielfalt an Allotropen. Dabei ist weißer Phosphor jene Modifikation, die das Produkt der großtechnischen Herstellung darstellt (Abb. 2) [5]. Phos-

Deren Verwendung ist durch das Zusatzprotokoll von 1977 der Genfer Konvention stark eingeschränkt. Die USA und Israel haben dieses jedoch nicht unterzeichnet und setzten die Waffen auch in jüngster Zeit im Irak (2004) sowie im Libanon (2006) und im Gazastreifen (2009) ein. Neben der hohen Entzündlichkeit geht auch von der Toxizität eine große Gefahr aus. So liegt die letale Dosis bei nur 1,4 mg je kg Körpergewicht. In der Forschung werden die hohe Reaktivität und der molekulare Aufbau von P₄ sehr geschätzt. So lassen sich phosphorreiche Molekülverbindungen durch die Funktionalisierung dessen aufbauen [6].

Roter Phosphor

Unter dem Begriff roter Phosphor sind eine Reihe strukturell ähnlicher Modifikationen zusammengefasst, deren Gemeinsamkeit einerseits die Farbe, aber auch der polymere Aufbau ist. Er wird in amorpher Form durch Erhitzen weißen Phosphors auf 260 °C erhalten. Er ist deutlich weniger reaktiv, d.h. luftstabil und zudem nicht toxisch. Derart findet er Verwendung in der Reibfläche von Sicherheitszündhölzern, um beim Reiben des Chlorat-haltigen Zündkopfes das Holz zu entzünden.

Eine kristalline Form ist der *Hittorf'sche* oder auch violette Phosphor. Erstmals erhalten aus einer Bleischmelze, ist er

auch durch Tempern des amorphen roten Phosphors bei 550 °C zugänglich. Während er bei erster Methode das einzige Produkt darstellt, entsteht beim Tempern ebenso der strukturverwandte faserförmige Phosphor. Beide Strukturen sind aus Strängen über P_2 -Hanteln verknüpfter P_8 - und P_9 -Fragmente aufgebaut. Der Unterschied liegt in der Verknüpfung dieser Röhren. Beim *Hittorf'schen* Phosphor sind sie orthogonal angeordnet und in Schichten verknüpft, während im faserförmigen Phosphor Doppelröhren parallel verknüpfter Stränge vorliegen [7].

Weitere Varianten des roten Phosphors wurden durch Auswaschen der CuI-Matrix aus $(CuI)_8P_{12}$ und $(CuI)_3P_{12}$ sowie in theoretischen Rechnungen auch aus $(CuI)_2P_{14}$ erhalten [8]. Dabei entstehen Röhren aus P_4 -Ring-verknüpften P_8 -Einheiten sowie über P_2 -Hanteln verknüpften P_{10} - oder P_{12} -Fragmenten. Die Energie der drei Modifikationen liegt jedoch deutlich über den beiden zuvor genannten [9].

Schwarzer Phosphor

Unter dem Begriff schwarzer Phosphor fallen weitere polymere Festkörperstrukturen zusammen. Gemeinsam ist auch ihnen die Ungiftigkeit. Mit steigendem Druck sind nacheinander von der orthorhombischen, eine trigonale (4,5 GPa), eine kubische (10 GPa), eine modulierte monokline [10], eine hexagonale (137 GPa) und schließlich eine weitere kubische Struktur (258 GPa) zugänglich [11]. Erstere, welche gleichzeitig die bei

Standardbedingungen stabile Modifikation darstellt [9], bildet sich bei 200 °C unter 1,2 GPa Druck, wandelt sich jedoch über 550 °C in den *Hittorf'schen* Phosphor um. Ein einfacher Zugang zu qualitativ hochwertigem kristallinen schwarzen Phosphor auch ohne stark erhöhten Druck aus rotem Phosphor ist bei 600 °C in Gegenwart von Sn, Au und SnI_4 möglich. Obwohl thermodynamisch nicht stabil, scheint sich schwarzer Phosphor kinetisch bevorzugt abzuscheiden [12].

Die orthorhombische Modifikation ist ebenso wie Graphit eine Schichtverbindung. In Analogie zur Exfoliation von Graphen lassen sich auch einzelne Schichten – Phosphorene – isolieren.[13] Dieses ist ebenso wie das Nobelpreis- ausgezeichnete Kohlenstoff-Analogon Gegenstand umfangreicher Forschung auf der ganzen Welt [14].

Diphosphor

Für synthetische Chemiker spielte die diatomare Form von Phosphor bis in jüngster Zeit nahezu keine Rolle. Sie ist zwischen 1200 und 2000 °C die stabile Modifikation, was Untersuchungen lange Zeit auf die Gasphase beschränkte. Erst im Jahr 2006 wurde das Molekül in Lösung aus einem Niob-Komplex generiert, konnte aufgrund der hohen Reaktivität jedoch nicht frei, sondern nur als Additionsprodukt an Diene untersucht werden [15]. Eine direkte spektroskopische Beobachtung gelingt allerdings in einer Adamant-Krypton Matrix bei 77 K [16].

LITERATUR:

- [1] Quelle: <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/3495>
- [2] Joseph Wright of Derby ([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hennig_Brand_\(Joseph_Wright\).jpeg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hennig_Brand_(Joseph_Wright).jpeg)), „Hennig Brand (Joseph Wright)“, als gemeinfrei gekennzeichnet
- [3] P. A. Hamilton, T. P. Murrells, *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, 182-185.
- [4] W. Schipper, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 2014, 1567-1571.
- [5] O. Ganter, W. Schipper, J. J. Weigand in *Sustainable Phosphorus Management*, Springer **2014**: Spotlight 8, p. 237-242
- [6] B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chemical Reviews* **2010**, 110, 4164-4177; M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chemical Reviews* **2010**, 110, 4178-4235; M. Scheer, G. b. Balázs, A. Seitz, *Chemical Reviews* **2010**, 110, 4236-4256.
- [7] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. K. Wang, G. Seifert, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44, 7616-7619.
- [8] A. Pfitzner, M. F. Brau, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, 4228-4231.
- [9] F. Bachhuber, J. von Appen, R. Dronskowski, P. Schmidt, T. Nilges, A. Pfitzner, R. Wehrich, *Angewandte Chemie-International Edition* **2014**, 53, 11629-11633.
- [10] T. Ishikawa, H. Nagara, K. Kusakabe, N. Suzuki, *Physical Review Letters* **2006**, 96.
- [11] Y. Akahama, H. Kawamura, S. Carlson, T. Le Bihan, D. Hausermann, *Physical Review B* **2000**, 61, 3139-3142.
- [12] S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 4028-4035.
- [13] J. R. Brent, N. Savjani, E. A. Lewis, S. J. Haigh, D. J. Lewis, P. O'Brien, *Chemical Communications* **2014**, 50, 13338-13341.
- [14] J. Pang, A. Bachmatiuk, Y. Yin, B. Trzebicka, L. Zhao, L. Fu, R. G. Mendes, T. Gemming, Z. Liu, M. H. Rummeli, *Advanced Energy Materials* **2018**, 8, 1702093.
- [15] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, 313, 1276-1279.
- [16] A. Kaufmann, „Homonuclear Cluster u. Wirtsgitter“, *PhD thesis*, **2009**, LMU Munich.

Arsen – Medikament und „Erbschaftspulver“

Arsen ist das 33. Element des Periodensystems, es steht in der 15. Gruppe, stellt ein schwereres Homologes des Stickstoffs bzw. des Phosphors dar und wird ausschließlich monoisotop als Nuklid ^{75}As gefunden. Der Elementname kann auf die griechische Bezeichnung *arseniós* für das arsenhaltige Mineral Auripigment (As_2S_3) zurückgeführt werden und bedeutet so viel wie ‚männlich, furchtlos bzw. mutig‘.

Vorkommen, Entdeckung und Strukturen

Wenngleich Arsen selten gediegen als Scherbenkobalt bzw. Fliegenstein vorkommen kann, tritt es zumeist in sulfidischen Erzen wie Realgar (As_4S_4) und Auripigment (As_2S_3) auf. Darüber hinaus gibt es intermetallische Phasen wie Allemonit (AsSb) oder Arsenide wie Löllingit (FeAs_2), wobei letztere mineralogisch zu den Sulfiden zählen. Bereits im Altertum waren einige arsenhaltige Mineralien wie das Auripigment und Arsenik (As_2O_3) bekannt. Arsen kann auch in Form von Arsenit- (As^{III}) und Arsenationen (As^{V}) in Wässern gefunden werden. Dabei ist die Gesamtkonzentration meist sehr gering und unbedenklich. Jedoch werden örtlich auch verhältnismäßig hohe Konzentrationen gefunden (z.B. in Indien), wodurch auch Arsenvergiftungserscheinungen auftreten können. Als unbedenklich für Trinkwasser gilt eine maximale Konzentration von 0.01 ppm. Der erhöhte durchschnittliche Gehalt im Meerwasser von 0.024 ppm führt zur Anreicherung von Arsen in Schalen- und Krustentieren (bis zu 175 ppm). In anderen Lebensmitteln werden in aller Regel weitaus geringere Mengen gefunden (< 1 ppm) [1].

Autoren:

Prof. Dr. Manfred Scheer
Institute of Inorganic Chemistry,
University of Regensburg (Germany)



Dr. Sebastian Heintl
Institute of Inorganic Chemistry,
University of Regensburg (Germany)



Die Entdeckung elementaren Arsens schreibt man dem Regensburger Bischof Albertus Magnus zu, der um 1250 Arsenik (As_2O_3) mit Kohle reduzierte. Es könnte jedoch schon vorher bekannt gewesen sein. Neben dem thermodynamisch favorisierten grauen Arsen (As_{gr}) sind noch die Modifikationen des gelben (As_4) und des schwarzen Arsens (As_{schw}) bekannt (Abb 1).

As_{gr} bildet dicht gepackte, gewellte Doppelschichten aus As_6 -Sechsringen und ist isostrukturell zur Hochdruckmodifikation des schwarzen Phosphors. Durch den ausgesprochen kleinen Abstand der Schichten zueinander wird für jedes Arsenatom eine verzerrt oktaedrische Umgebung erhalten. Das metastabile schwarze Arsen ist wiederum isostrukturell zum schwarzen Phosphor, wobei der Aufbau dem des grauen Arsens ähnelt. Während As_{schw} und As_{gr} klassische Festkör-

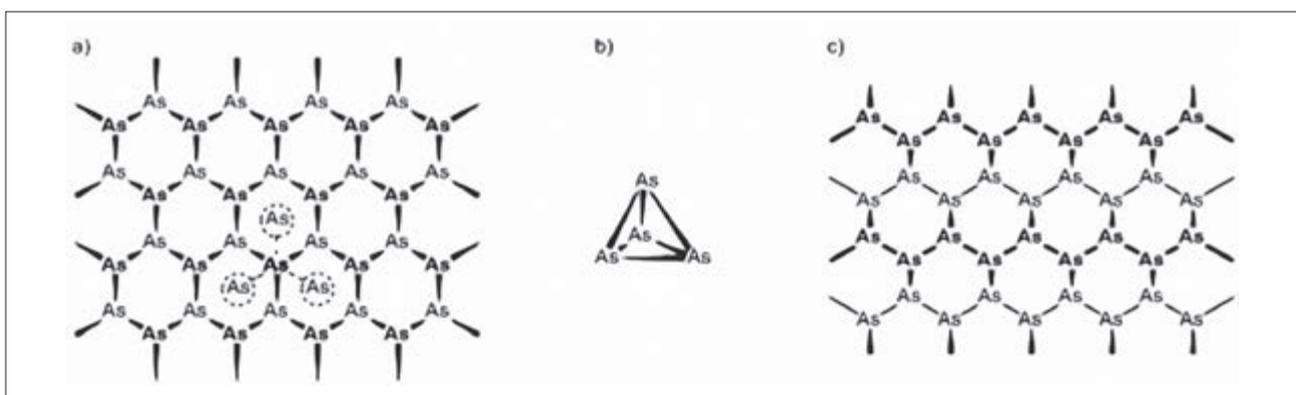


Abb 1: Strukturen von a) grauem Arsen, b) gelbem Arsen und c) schwarzem Arsen. (Manfred Scheer, Univ. Regensburg)

per bilden, ist das gelbe Arsen molekular aus As_4 -Tetraedern aufgebaut (vgl. weißer Phosphor, P_4). Es stellt bei Normalbedingungen die bei weitem instabilste Form dar und wandelt sich bei Raumtemperatur langsam zum grauen Arsen um. Die Einwirkung von Licht beschleunigt diesen Vorgang drastisch. Durch die Instabilität und die damit unvereinbare Lagerung wird As_4 nur selten als Arsenquelle für chemische Umsetzungen verwendet, obgleich es die einzige lösliche Form darstellt.

Verwendung auf Grund der Giftigkeit

Dass Arsenverbindungen eine Wirkung auf Tier und Mensch besitzen, wurde bereits früh erkannt. So werden therapeutische Präparate von Realgar bzw. Auripigment in der traditionellen chinesischen Medizin seit mindestens 2400 Jahren verwendet, u.a. gegen Parasiten oder zur Behandlung von Neurodermitis. Auch aus dem antiken Griechenland und Rom sind entsprechende Berichte zur Therapie von Asthma und Hautkrankheiten bekannt. Der Arzt und Alchemist Paracelsus empfahl ebenfalls manche Arsenverbindungen zur Behandlung von Krankheiten. Er erkannte auch, dass es entscheidend auf die Dosierung der Arsenpräparate ankommt. Dies begründet sich auf der hohen Toxizität der meisten arsenhaltigen Substanzen. Während metallisches Arsen nicht giftig ist, sind dessen Verbindungen sehr giftig. Dabei wirken $As(III)$ -Verbindungen generell stärker toxisch als $As(V)$ -Derivate. Entsprechendes gilt auch für anorganische Materialien gegenüber stärker giftigen Organoarsenverbindungen. Bei einer medizinischen Anwendung muss immer die Toxizität

gegenüber dem Krankheitserreger und dem Menschen abgewogen werden.

Ende des 18. Jahrhunderts entwickelte Thomas Fowler eine Tinktur (Fowlersche Lösung) aus Kaliumarsenit ($KAsO_2$) und Lavendelwasser, welche ca. 150 Jahre als Allheilmittel verwendet wurde. Sie wurde z.B. gegen Fieber, Kopfschmerzen, Rheuma, Anämie, Asthma, Syphilis und Leukämie verwendet, um nur einige der behandelten Krankheiten zu nennen. Eines der bekanntesten arsenbasierten Medikamente ist Arsphenamin, welches 1910 von der Firma Hoechst unter dem Markennamen Salvarsan auf den Markt gebracht wurde (Abbildung 2) [2]. Es wurde speziell zur Behandlung der Geschlechtskrankheit Syphilis entwickelt. Salvarsan und dessen weiterentwickelte Derivate wurden jedoch in den 1940er Jahren von Penicillin abgelöst. Gegen die parasitäre Schlafkrankheit (Afrikanische Trypanosomiasis) hat man in Afrika seit 1922 mit klinisch nachgewiesenem Erfolg Tryparsamid verwendet. Dieses wurde in den 1940er und 50er Jahren wiederum durch Melarsoprol, eine weitere Arsenverbindung, ersetzt. Trotz der hohen Toxizität und der starken, zum Teil tödlichen (5-10%), Nebenwirkungen, wird Melarsoprol aus Mangel an Alternativen auch heute noch zur Behandlung der Schlafkrankheit eingesetzt. Seit 2003 darf in den USA und einigen europäischen Ländern Trisenox® (Medikament mit Arsenik, As_2O_3) gegen Promyelozytenleukämie eingesetzt werden [2b, 2c,3].

Die bereits erwähnte Giftigkeit der Arsenverbindungen wurde in der Vergangenheit nicht nur zur Behandlung von Krankheiten genutzt. Da sie grundsätzlich toxisch für alle Lebewesen

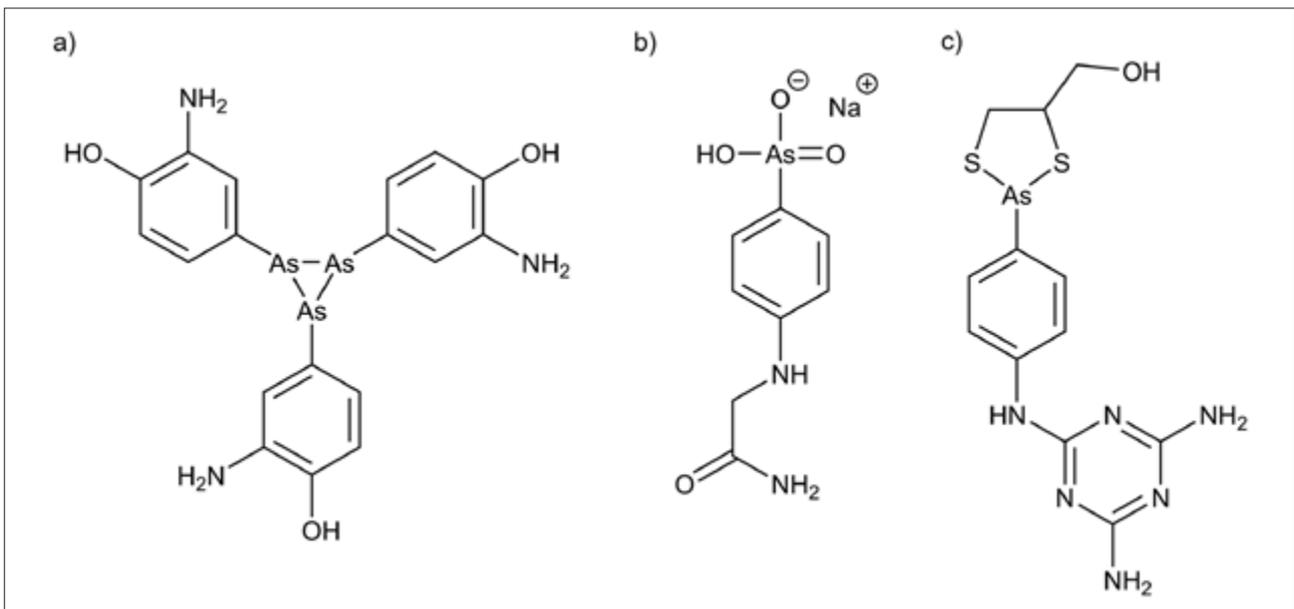


Abb. 2: Struktur von a) Salvarsan, b) Tryparsamid und c) Melarsoprol. (Manfred Scheer, Univ. Regensburg)

sind, wurden und werden Arsenchemikalien als Herbizide und Pestizide eingesetzt [4]. Die Verwendung ist jedoch nicht unproblematisch, da das Arsen in das Grundwasser eingebracht werden kann und somit zu Vergiftungen an Mensch und Tier führt. In kleinerem Umfang kam Arsen auch gegen Schädlinge wie Fliegen und Ratten zum Einsatz [2b,1].

In der breiten Bevölkerung ist Arsen jedoch nicht wegen seiner positiven Eigenschaften bekannt. Da Arsenverbindungen über Jahrhunderte hinweg als Mordgift eingesetzt wurden, hat sich das ins Gedächtnis der Menschheit eingebrannt. Hauptsächlich Arsenik wurde hierfür verwendet, da es wasserlöslich, geruch- und geschmacklos ist, leicht zu beschaffen war und erst nach einiger Zeit der Tod eintritt. Einer der ersten dokumentierten Arsenmorde geht auf das Jahr 55 n.Chr. zurück, wobei Nero seinen Rivalen Britannicus umgebracht haben soll, um seine Herrschftsposition zu sichern [2a]. Insbesondere ab dem 17. Jahrhundert wurden viele Attentate durch Arsenvergiftungen durchgeführt, wobei einige sehr interessante Kriminalfälle die Folge waren. Dies brachte dem Arsenik den Beinamen ‚Erbschaftspulver‘ ein. Für eine ausführliche Zusammenstellung vgl. [1]. Durch die Entwicklung der Marsh’s Probe als quantitativer Arsennachweis durch James Marsh im Jahre 1836 gingen die auf Arsen zurückzuführenden Morde schließlich zurück. Hiermit stand erstmals eine Methode zur Verfügung, mit welcher man Arsen im Gewebe mit hoher Genauigkeit nachweisen und somit auch die Mörder überführen konnte.

Kurioses

Eine weitere illegale Verwendung von Arsenpräparaten erfolgte in der Vergangenheit bei der sogenannten Roßtäuscherei [5]. Hier sollte die Einnahme zu einem schönen, glänzenden Fell führen. Außerdem kam es zur Appetitsteigerung der Pferde, wodurch sie mehr fraßen und somit kurz vor dem Verkauf gesünder und wohl genährt erschienen.

In der österreichischen Steiermark wurde vor allem im 19. Jahrhundert Arsenik von der Bevölkerung verspeist, um das allgemeine Wohlbefinden, die Ausdauer und die Atmungsfähigkeit zu steigern [1,2a,b]. Dabei wurden zunächst kleine Portionen gegessen und mit der Zeit die Menge stark erhöht. Arsenikesser vertrugen somit eine ansonsten letale Dosis ohne nachweisbare Vergiftungserscheinungen. Entsprechende Berichte sind bis Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Darüber hinaus sollen Prostituierte Fowlersche Lösung getrunken und aufgetragen haben, um einen gesunden Teint und rosige Wangen zu bekommen.

Arsen in der Elektroindustrie

Neben der oben beschriebenen Verwendung in Arzneimitteln und Pestiziden wurde und wird Arsen in starkem Umfang für technische Anwendungen eingesetzt. So findet man Arsen als Bestandteil in verschiedenen Legierungen. In Bleilegierungen wird heutzutage Arsen noch häufig gefunden, da es die Fließeigenschaften verbessert und das Material härter und korrosionsbeständiger ist. Dies ist sehr wichtig bei der Herstellung von bleibasierten Batterien und Akkumulatoren, aber auch für Bleimunition [6].

Eine der wohl wichtigsten Anwendungen findet das Arsen jedoch in der Halbleiterindustrie. Durch die n-Dotierung von Gruppe 14 Halbleitermaterialien (vor allem Silizium) mit Atomen der 15. Gruppe (P, As, Sb) werden gezielt die Eigenschaften eingestellt, vor allem die elektrische Leitfähigkeit. Erst dadurch (zusammen mit p-Dotierung) sind Bauelemente wie Dioden, Computerchips und LEDs möglich. In größeren Mengen wird Arsen bei der Produktion von III-V-Halbleitern benötigt, da es hier in stöchiometrischer Menge und nicht nur als Dotierungsbestandteil (ppm-Bereich) benötigt wird. III-V-Halbleiter besitzen den Vorteil, dass sie oft eine bestimmte Bandlücke besitzen und somit für Leuchtdioden besser geeignet sind. Eben dies gilt für GaAs, wodurch es in LEDs und Lasern häufig zum Einsatz kommt.

Aktuelle Forschung

Arsen wird durch vielfältige Art in die Umwelt gebracht und verschmutzt so in weiten Teilen der Welt das Grund- und Trinkwasser. Zu den vom Menschen verursachten Quellen zählen u.a. der Bergbau und die Verhüttung, der Einsatz arsenhaltiger Futtermittel [7] und Pestizide, aber auch dessen Verwendung in der Glas- und Elektroindustrie. Vulkanismus und Auswaschung von Arsenmineralien sind als natürliche Gründe für örtliche Arsenkontaminationen zu nennen. Diese Problematik steht aktuell im Fokus der Forschung, zum einen, um Arsen besser nachweisen zu können, und zum anderen, um es aus dem Trinkwasser abzutrennen bzw. präventiv dagegen vorzugehen [8].

Auch grundlagenchemische Sachverhalte sind stets von Interesse. So wurde die molekulare Tetraeder-Struktur von gelbem Arsen (As_4) schon früh in der Gasphase aufgeklärt [9]. Es fehlten jedoch entsprechende kristallographische Daten, da sich gelbes Arsen im Festkörper zu grauem Arsen zersetzt. Unserer Arbeitsgruppe gelang es vor kurzem, As_4 -Tetraeder in einem sphärischen Molekülkäfig bzw. in einer Polymermatrix einzuschließen, dies zu kristallisieren und röntgenogra-

phisch am Einkristall zu untersuchen [10]. Zusätzlich konnten in den letzten Jahren auch Koordinationsverbindungen von gelbem Arsen isoliert werden, die durch Öffnen einer As-As Kante ein Tetraarsabicyclo[1.1.0]butan-Gerüst („Butterfly“) bilden [11] (Abb. 3, **A**) oder einen intakten As_4 -Tetraeder terminal koordinieren. [12] (Abb. 3, **B**). Ebenfalls konnte durch die Aktivierung von gelbem Arsen mit dem Silylen $[PhC(NtBu)_2SiN(SiMe_3)_2]$ die neuartige As_{10} -Käfigverbindung $[(PhC(NtBu)_2SiN(SiMe_3)_2)_3As_{10}]$ (**C**) erhalten werden [13].

Eine Gruppe von Forschern unter Leitung der NASA untersuchten extremophile Bakterien (GFAJ-1; Halomonadaceae) aus dem Mono Lake in Kalifornien, USA. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse haben sie auf den Einbau von Arsenat (AsO_4^{3-}) anstelle von Phosphaten in Biomoleküle geschlossen, vor allem in die DNS [14]. Dies zog die Aufmerksamkeit der Bevölkerung weit über wissenschaftliche Kreise hinaus an sich. Jedoch konnte bereits ein Jahr später eine andere Arbeitsgruppe diese Theorie durch zahlreiche Untersuchungen widerlegen [15].

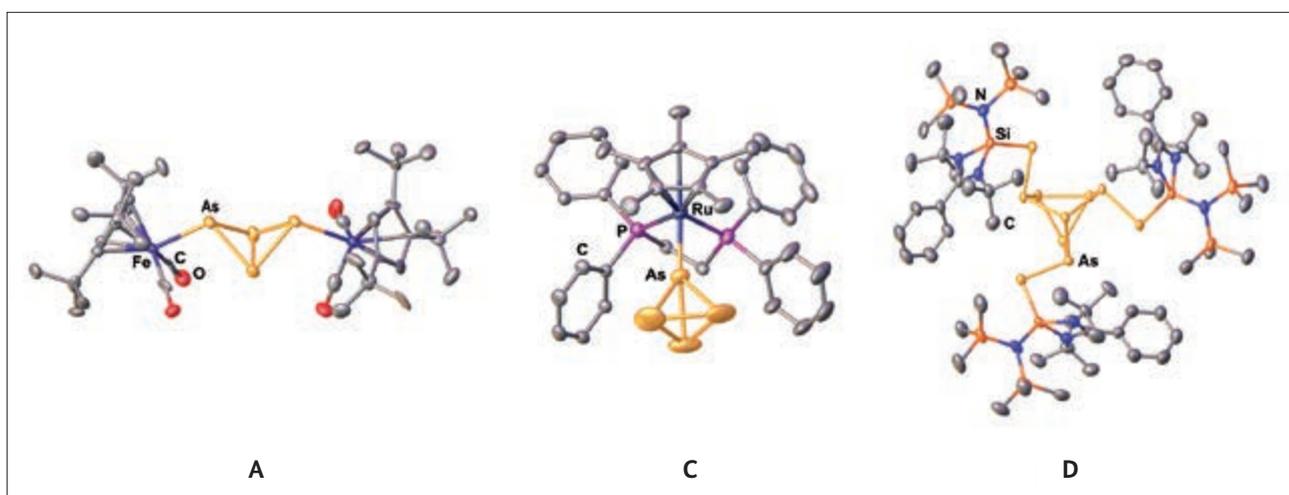


Abb. 3: Der As_4 -„Butterfly“-Komplex $[(Cp^*Fe(CO)_2)_2(\mu, \eta^{1:1}-As_4)]$ (A), der Komplex $[Cp^*Ru(dppe)(\eta^1-As_4)]^+[A]^-$ (B) mit einem intakten As_4 -Tetraeder und die As_{10} -Käfigverbindung $[(PhC(NtBu)_2SiN(SiMe_3)_2)_3As_{10}]$ (C). Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Anion (im Falle von B) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet ([11], [12], [13]).

LITERATUR

- [1] G. Süß-Fink, *Chem. Unserer Zeit* **2012**, 46, 100-109.
- [2] a) D. M. Jolliffe, *J. Roy. Soc. Med.* **1993**, 86, 287-289. b) R. Bentley, T. Chasteen, *Chem. Educator* **2002**, 7, 51-60. c) S. Gibaud, G. Jaouen, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, 32, 1-20.
- [3] S.-J. Chen, G.-B. Zhou, X.-W. Zhang, J.-H. Mao, H. de Thé, Z. Chen, *Blood* **2011**, 117, 6425-6437.
- [4] a) M. F. Hughes, B. D. Beck, Y. Chen, A. S. Lewis, D. J. Thomas, *Toxicol. Sci.* **2011**, 123, 305-332. b) B. K. Mandal, K. T. Suzuki, *Talanta* **2002**, 58, 201-235.
- [5] a) A. Mortgens, Vol. 85, Bernhard Friedrich Voigt, **1824**. b) H. Meyer, *Pferdeheilkunde* **2002**, 18, 377-389.
- [6] S. C. Grund, K. Hanusch, H. U. Wolf, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A3, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [7] In den USA sind arsenhaltige Futtermittelzusätze v.a. für Geflügel zugelassen: <http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/foodadditivesingredients/ucm091048.htm>
- [8] a) J. H. T. Luong, E. Lam, K. B. Male, *Analytical Methods* **2014**, 6, 6157-6169. b) D. van Halem, S. A. Bakker, G. L. Amy, J. C. van Dijk, *Drink. Water Eng. Sci.* **2009**, 2, 29-34.
- [9] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 699-709.
- [10] C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 10896-10899.
- [11] C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 9077-9081.
- [12] C. Schwarzmaier, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 858-861.
- [13] A. E. Seitz, M. Eckhardt, S. S. Sen, A. Erlebacher, E. V. Peresyphkina, H. W. Roesky, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 6655-6659.
- [14] F. Wolfe-Simon, J. S. Blum, T. R. Kulp, G. W. Gordon, S. E. Hoefft, J. Pett-Ridge, J. F. Stolz, S. M. Webb, P. K. Weber, P. C. W. Davies, A. D. Anbar, R. S. Oremland, *Science* **2011**, 332, 1163-1166.
- [15] M. L. Reaves, S. Sinha, J. D. Rabinowitz, L. Kruglyak, R. J. Redfield, *Science* **2012**, 337, 470-473.

Antimon – unscheinbar und doch allgegenwärtig

Vorkommen und Eigenschaften

Antimon ist ein silberweißes, glänzendes, sprödes Halbmetall, das in der Natur auch gediegen, d.h. in elementarer Form, gefunden werden kann. Häufiger ist jedoch das Mineral Stibnit (Sb_2S_3), auch Grauspießglanz oder Antimonit genannt (siehe Abbildung 1), das auch zur industriellen Gewinnung des Elements dient. Größere Lagerstätten des Stibnits finden sich in China, Mexiko und Bolivien; der weitaus größte Teil des weltweit gehandelten Antimons stammt aus China. Der Name Antimon leitet sich wahrscheinlich vom lateinischen *Antimonium* ab, das seinerseits auf das arabische *itmīd* für das Mineral Antimonsulfid zurückgeht. Das Symbol **Sb** stammt vom lateinischen *Stibium*, das ebenfalls das Mineral Sb_2S_3 bezeichnet.



Abb. 1: Das Antimonmineral Stibnit (Sb_2S_3), das orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* kristallisiert (Bildquelle: www.steinoase.ch).

Neben der kristallinen, schwarzen Modifikation des Sb_2S_3 gibt es auch noch eine amorphe, orange Form, die bei der Fällung von Antimonsulfid aus wässriger Lösung entsteht. In besonders beeindruckender Art und Weise geschieht dies im neuseeländischen Thermalgebiet *Wai-o-Tapu*. Hier dringt heißes, mit Mineralien übersättigtes Wasser aus Spalten im Gestein und bildet an der Oberfläche viele kleine Seen wie z.B. den Champagnerpool (Abbildung 2). An dessen Rand bildet sich eine orange Schicht aus amorphem Sb_2S_3 , während das Wasser durch ausgefallenes Arsensulfid gelb-grün gefärbt ist.

Autor:

Prof. Dr. Carsten von Hänisch
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches
Zentrum für Materialwissenschaften
Philipps-Universität Marburg



Bekannt ist das Antimon bereits seit dem Altertum. So verwendeten die Menschen in der Bronzezeit Antimon zur Herstellung von Bronzen und im alten Ägypten das schwarze Sb_2S_3 als Schminke sowie als Bestandteil entzündungshemmender Augensalben.

Verwendung gestern und heute

Im ausgehenden Mittelalter empfahl Paracelsus (1493 – 1541) verschiedenste Antimon enthaltende Rezepturen zur äußeren wie zur inneren Anwendung. So wurde z.B. Kaliumantimonlytartrat, auch bekannt als Brechweinstein, zur Auslösung des Brechreizes eingesetzt. Im 17. Jahrhundert sprach man dem Antimon eine geradezu allheilende Wirkung zu. Der Nürnberger Arzt Hiskias Cardilucius (1630 - 1697) bewarb sein selbst hergestelltes, antimonhaltiges Präparat „Arcana“ als Mittel gegen „innere Stauungen“, Fieber und eine Vielzahl anderer Erkrankungen als Universalarznei. Aufgrund der Giftigkeit praktisch aller Antimonverbindungen sind heu-



Abb. 2: Champagnerpool im neuseeländischen Thermalgebiet *Wai-o-Tapu* (Bildquelle: Chris Counsell, <https://www.flickr.com/photos/crispyking/4439815803>).

te nur noch sehr wenige Antimon enthaltende Medikamente in Gebrauch, die insbesondere zur Behandlung der Tropenkrankheit Leishmaniose zum Einsatz kommen.

Trotz der nur noch geringen Bedeutung des Antimons in der Medizin ist die weltweite Gewinnung des Elements in den letzten zwanzig Jahren stark gestiegen und lag zuletzt bei ca. 200.000 t pro Jahr. Der größte Teil des Antimons wird in Form des Oxids Sb_2O_3 zusammen mit organischen Halogenverbindungen als Flammenschutzadditiv eingesetzt. Es ist daher in vielen alltäglichen Gegenständen wie z.B. Kunststoffgehäusen von Elektrogeräten oder Polstermöbeln zu finden. Antimonoxid alleine ist allerdings kein Flammenschutzmittel, sondern verstärkt die flammhemmende Wirkung der eingesetzten halogenierten Verbindungen um ein Vielfaches. Eine geradezu komplementäre Funktion übernimmt das Antimon in Streichhölzern, in deren Zündköpfchen sich Antimon(V)-Sulfid als brennbare Substanz befindet.

Ebenfalls in fast jedem Haushalt zu finden sind wiederbeschreibbare DVDs oder Blue-Ray Disks. Bei diesen Datenträgern kommen Verbindungen zur Anwendung, die unter anderem Antimon enthalten (z.B. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) und deren Struktur durch Laser-Pulse zwischen einer amorphen und einer kristallinen Phase geschaltet werden können. Die beiden Phasen unterscheiden sich in ihren optischen Eigenschaften und können so zur digitalen Datenspeicherung genutzt werden [1].

Zusammen mit dem Element Blei bildet Antimon wichtige Legierungen, die noch heute von Bedeutung sind. Wenige Prozent Antimon im Blei erhöhen dessen Härte und ver-

bessern das Gussverhalten durch geringere Kontraktion beim Erstarren. So enthalten beispielsweise die Bleiplatten in Autobatterien stets kleine Mengen von Antimon. Auf die Eigenschaft des Antimons, sich beim Abkühlen auszudehnen, ist auch zurückzuführen, dass seine Legierungen im industriellen Präzisionsguss verwendet werden. Komplizierte Gießformen können so vollständig ausgefüllt werden, da sich die Legierung beim Erstarren in alle Ecken und Winkel presst.

Auch Lettern für den Buchdruck bestehen aus Antimonlegierungen, dem sogenannten Letternmetall, welches aus Blei mit 5 bis 6 % Zinn und ca. 28% Antimon und mitunter auch etwas Kupfer zusammengesetzt ist. Diese Legierung verwendete bereits Johannes Gutenberg im 15. Jahrhundert für seine Lettern und setzte sie in der ersten von ihm entwickelten Druckerpresse ein. Heute ist der klassische Buchdruck mit Lettern jedoch weitgehend durch den Offsetdruck abgelöst. Obgleich Legierungen der Elemente Blei und Antimon also schon eine lange Tradition haben, waren molekulare Verbindungen, die chemische Bindungen zwischen beiden Elementen aufweisen, lange Zeit unbekannt. Eines der ersten Beispiele dieser Substanzklasse stellt die Blei-Antimon-Käfigverbindung $[\text{Pb}_4(\text{SbR})_6]$ ($\text{R} = \text{Si}i\text{Pr}_3$) dar, deren Molekülstruktur in Abbildung 3 gezeigt ist [2].

Seit dem Verbot von Asbest in Bremsbelägen wird heutzutage häufig Antimonsulfid als Schmiermittel eingesetzt, um ein möglichst ruckelfreies Bremsen zu ermöglichen. Durch den unvermeidlichen Abrieb beim Bremsen führt dies jedoch insbesondere im städtischen Bereich zu einer starken Zunahme von antimonhaltigem Feinstaub. Inwieweit diese Belastung mit Antimon die Gesundheit der Anwohner gefährdet, ist noch umstritten. Dennoch haben einige Hersteller bereits auf antimonfreie Bremsbeläge umgestellt.

Vom Lewis-sauren SbF_5 zur magischen Säure

Eine der wohl wichtigsten Antimonverbindungen sowohl in der Forschung als auch in der (Petro-) Chemischen Industrie ist das Antimon(V)-Fluorid (SbF_5). Aufgrund seiner starken Lewis-Acidität (die Fluoridionenaffinität von SbF_5 in der Gasphase beträgt 489 kJ/mol) bildet es zusammen mit den Brønsted-Säuren HF oder FSO_3H die extrem sauren Spezies $\text{HF}\cdot\text{SbF}_5$ bzw. $\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5$ (Magische Säure). Diese Verbindungen sind unter anderem in der Lage, Paraffine zu zersetzen und sehr schwache Basen, wie beispielsweise CH_4 , zu protonieren. Der Name „Magische Säure“ geht auf einen deutschen Post-Doktoranden in der Arbeitsgruppe von Georg A. Olah zurück, der auf einer Weihnachtsfeier ein Stück Kerzenwachs in ein $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ -Gemisch warf und zu sei-

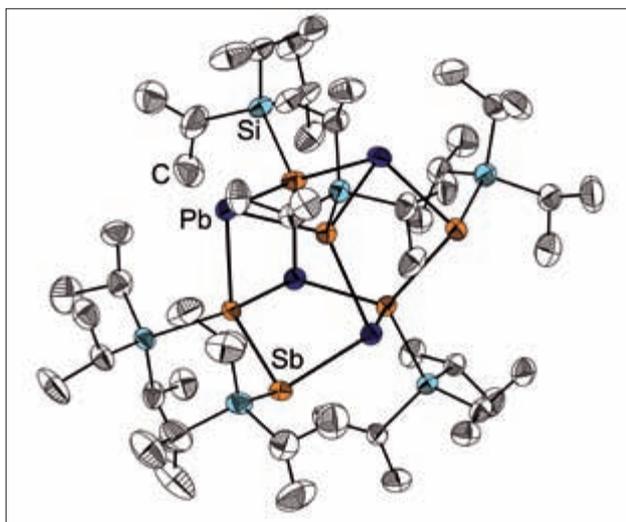


Abb. 3: Molekülstruktur der Blei-Antimonverbindung $[\text{Pb}_4(\text{SbSi}i\text{Pr}_3)_6]$ im Kristall (Carsten von Hänisch, Univ. Marburg).

ner Verblüffung feststellte, dass es sich auflöste. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten anschließend, dass das Kerzenwachs unter Bildung von *tertiär*-Butyl-Kationen zersetzt wurde. Diese Entdeckung hatte eine intensive Forschung zu Carbenium- und Carboniumionen zur Folge, die 1994 mit dem Nobelpreis für Olah gewürdigt wurde [3].

Die Chemie dieser supersauren Gemische hat auch auf einem ganz anderen Gebiet der Forschung, nämlich der Edelgaschemie, zu spektakulären neuen Entdeckungen geführt. So konnte aus einem Gemisch von $\text{XeF}^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, SbF_5 und wasserfreier HF unter Xenonatmosphäre die erste Verbindung mit einer Xenon-Xenon-Bindung erhalten werden, die zugleich das bisher größte Antimon(V)-Fluorid-basierte Anion aufweist. Bei -30°C kristallisiert aus diesem Reaktionsgemisch die Verbindung $\text{Xe}_2^+ \text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$ aus (siehe Abbildung 4) [4]. Auch Verbindungen, in denen Xenon-Atome als Liganden

an Gold- bzw. Quecksilberionen koordinieren, konnten nur durch Verwendung dieser supersauren Reaktionsmedien erhalten werden [5].

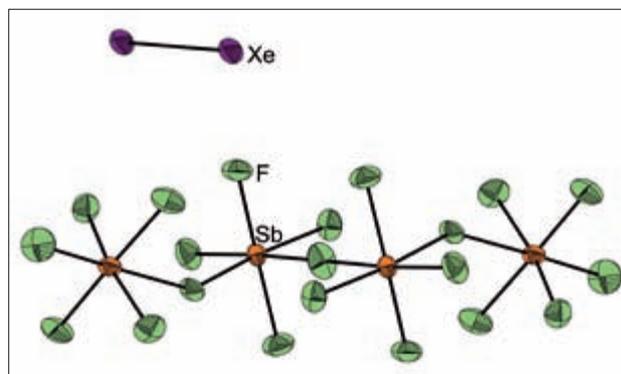


Abb. 4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der ionischen Verbindung $\text{Xe}_2\text{Sb}_4\text{F}_{21}^+$, die das Radikalkation Xe_2^+ sowie das schwach koordinierende Anion $\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$ aufweist. (Carsten von Hänisch, Univ. Marburg).

LITERATUR

- [1] W. Bensch, M. Wuttig, *Chem. Unserer Zeit*, **2010**, 44, 92-107.
- [2] S. Traut, C. von Hänisch, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 1538-1540.
- [3] G. A. Olah, *Angew. Chem.*, **1973**, 85, 183-234.
- [4] T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 264-266.
- [5] a) S. Seidel, K. Seppelt, *Science*, **2000**, 290, 117-118; b) T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 470-473; c) I.-C. Hwang, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 4528-4531.

Wißmad Ärcz, Bisemutum, Wismut, Bismut



Autor:

Prof. Dr. Michael Ruck

Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
Technische Universität Dresden

Elementares Bismut wurde nach heutigem Kenntnisstand im 14. Jahrhundert bei Schneeberg im Sächsischen Erzgebirge entdeckt. Vermutlich ging die Nutzung des Elements, welches aus dem als Wismutocker oder Wismutblüte bekannten oxidischen Erz erschmolzen wurde, insbesondere als Pigment für silbern glänzende Schriften (*scriptura argentea*) und Miniaturmalereien der Entdeckung von gediegenem Wismut in Bergwerken voraus. Bereits Mitte des 15. Jahrhunderts gewann Bismut Bedeutung als Legierungsbestandteil von Drucklettern. Durch den Zusatz von Bismut lässt sich zum einen der Schmelzpunkt absenken, zum anderen werden die Drucklettern härter und nutzen sich langsamer ab. Die Dichteanomalie des Bismuts, das sich beim Erstarren um etwa 3,3 % ausdehnt, sorgt außerdem für eine detailgenaue Abbildung der Gussform. Die wohl früheste Erwähnung des Elements in einem gedruckten Werk findet sich bei Ulrich Rülein von Calw, einem Universalgelehrten, der in Sachsen wirkte und in seinem 1505 anonym erschienenen „Ein wolgeordnet unnd nutzliche büchlin wie man bergwerck suchen und erfinden sol ...“ das „wißmad ärcz“ aufführt. Georg Agricola geht in seinen Werken „Bermannus sive de re metallica“ von 1530 und „De natura fossilium“ von 1546 auf das von ihm latinisierte „bisemutum“ ein und grenzt es von Blei, Zinn und anderen Mineralien ab. Die Herkunft des Namens ist nicht eindeutig geklärt. Nahelegend ist die Ableitung aus dem mittelhochdeutschen „wîz“ für weiß und „masse“ für Masse, Klumpen oder Erzklumpen. Vermutlich wurde damit zunächst der gelblich-weiße Wismutocker bezeichnet, später dann auch das Element. Heute ist der verbindlich festgelegte Name des Elements Bismut (engl. bismuth; Elementsymbol Bi), während das Erz im deutschen Sprachgebrauch weiterhin als Wismut bezeichnet wird.

Mit einem geschätzten Massenanteil von rund $2 \cdot 10^{-5}$ % steht Bismut an 65. Stelle der Elementhäufigkeit in der Erdhülle. Gediegenes Bismut kommt in der Natur vor, ist aber sehr

rar. Die häufigsten bismuthaltigen Erze sind Bismutin (Wismutglanz, Bi_2S_3), Bismut (Wismutocker, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) und Bismutit ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$). Sie werden hauptsächlich in China, Vietnam und Mexiko abgebaut; die Weltbergwerksproduktion betrug im Jahr 2015 ca. 13.300 Tonnen. Oxidische Erze werden mit Kohle im Herdofen reduziert; sulfidische Erze werden zunächst geröstet oder direkt mit unedlen Metallen reduziert. Die Aufreinigung erfolgt durch oxidierendes Schmelzen unter Zusatz von Alkalien oder durch elektrolytische Raffination (Abbildung 1). Erhebliche Mengen elementaren Bismuts fallen als Nebenprodukt bei der Blei- und Kupfergewinnung an (ca. 10.000 Tonnen pro Jahr).

Natürliches Bismut besteht nur aus dem Isotop ^{209}Bi . Dass dieses ein Alpha-Strahler mit einer Halbwertszeit von etwa $1,9 \cdot 10^{19}$ Jahren ist, bleibt für den praktischen Umgang bedeutungslos. Reines Bismut ist ein silberglänzendes Halbmetall, das unter allen festen Metallen den am meisten ausgeprägten Diamagnetismus, den stärksten Hall-Effekt und die geringste thermische Leitfähigkeit aufweist. Für kompakte Bismutproben sind keine Gefahrenhinweise (H- und P-Sätze) ausgewiesen, wohingegen das Pulver als entzündbarer Feststoff gilt. Bismut wird keine biologische Funktion zugeschrieben; es hat jedoch antiseptische Eigenschaften. So



Abb. 1: Elementares Bismut, das durch langsames Erstarren aus der Schmelze erhalten wurde. Die Anlauffarben sind Folge oberflächlicher Oxidation. (Foto: Michael Ruck, TU Dresden)

kommen seit Langem bismuthaltige Präparate zum Einsatz, u. a. als Brandsalben, zur Behandlung von Hautentzündungen und Hämorrhoiden sowie zur Therapie von Darminfektionen und Magengeschwüren.

Als Mitglied der Gruppe 15 (V. Hauptgruppe) des Periodensystems gehört Bismut zu den elektronenreichen Elementen. Nach der Oktettregel wird prinzipiell die Ausbildung von drei kovalenten Bindungen erwartet. Hierfür werden fast ausschließlich die 6p-Orbitale genutzt, so dass die Bindungswinkel in der Regel nahe 90° liegen. Da bei den schweren Elementen der 6. Periode die Valenzorbitale vergleichsweise ausladend sind und daher eine relativ geringe Elektronendichte aufweisen, stellen Mehrzentrenbindungen energetisch konkurrenzfähige Alternativen zu klassischen Zweizentrenbindungen dar. So finden sich häufig mehr als drei Bindungspartner am Bismutatome, oft in Anordnungen, die sich vom Oktaeder ableiten. Dem zugrunde liegen (nahezu) lineare, fast immer asymmetrische Dreizentrenbindungen, die wie die p-Orbitale am zentralen Bismutatome zueinander senkrecht stehen. Die Bedeutung des energetisch tief liegenden 6s²-Elektronenpaars für die gewöhnlich anzutreffenden Verzerrungen in den Koordinationsumgebungen von Bismutatomen ist umstritten.

Die beschriebene Bindungstypologie zeigt sich u. a. in den Allotropen des Bismuts: Die rhomboedrische Standardmodifikation des Bismuts ist, isotyp zu Antimon und grauem Arsen, aus gewellten Schichten aufgebaut (Abbildung 2). Innerhalb der Schichten sind die Bismutatome dreibindig verknüpft; drei nur 15 % weiter entfernte Atome der Nachbarschicht vervollständigen die verzerrt oktaedrische Um-

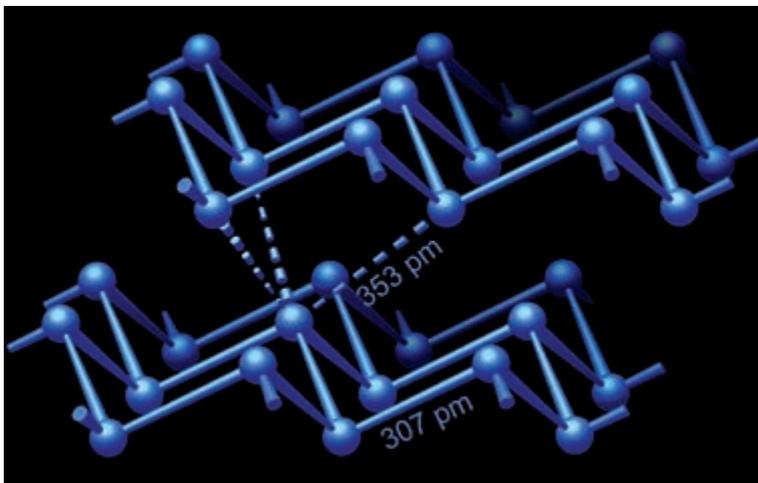


Abb. 2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Standardmodifikation von Bismut. Die Atomabstände sind zwischen den Schichten nur 15 % länger als in den Schichten (Michael Ruck, TU Dresden).

gebung. Die weitgehende Lokalisierung der Valenzelektronen hat zur Folge, dass Bismut unter Normalbedingungen ein schlechter elektrischer Leiter (Halbmetall) ist. Hingegen sind die Strukturen der zahlreichen Hochdruckphasen des Bismuts durch hohe Koordinationszahlen geprägt, und die zugehörigen (nicht nur orthogonalen) Mehrzentrenbindungen sind zu durchgängigen Bindungssystemen verknüpft. Hieraus resultieren metallische Leiter, die sogar bei Temperaturen von wenigen Kelvin in den supraleitenden Zustand übergehen können.

In den meisten seiner Verbindungen liegt Bismut in der Oxidationsstufe +III vor; die wenigen bekannten Bismut(V)-Salze beschränken sich auf Oxide und Fluoride. Es gibt darüber hinaus eine vielfältige Chemie des Bismuts in niedriger positiver Oxidationsstufe, wobei Bismutatome über Zwei- oder Mehrzentrenbindungen verknüpft sind. Dies führt von (organometallischen) Molekülen über homoatomare Polykationen und heteroatomare Cluster bis hin zu ausgedehnten Bismutteilstrukturen in Subhalogeniden oder intermetallischen Phasen. In Kombination mit Metallen geringer Elektronegativität bilden sich Bismutpolyanionen und Bismutide(-III).

Bismut fand bisher vor allem Verwendung in niedrigschmelzenden Legierungen, wie zum Beispiel dem Woodschen Metall (Schmelzpunkt 70 °C). Solche Legierungen werden u. a. eingesetzt als Schmelzsicherungen, in automatischen Brandmeldern und Sprinkleranlagen, als Wärmebad, Gußformen für Polymere und als Masse für den Abguss von Objekten, die nicht durch hohe Temperaturen geschädigt werden dürfen. Inzwischen werden anorganische Bismutverbindungen zunehmend als Ersatz für bleibasierte Pigmente und Funktionsmaterialien genutzt, was zu einer erhöhten Nachfrage auf dem Weltmarkt führt. Daneben gibt es noch eine Reihe von Spezialanwendungen, u. a. Bismutelektroden zur pH-Messung, Bismutmolybdat als Katalysator im Sohio-Prozess oder Bismuttellurid in thermoelektrischen Energiewandlern. Eine ganze Reihe von komplexen Oxobismutaten zählt unter die Hochtemperatursupraleiter. Eine Entdeckung aus jüngster Zeit sind topologische Isolatoren, unter denen sich viele halbleitende, bismutreiche Verbindungen finden. Hierbei ist die starke Spin-Bahn-Kopplung der Valenzelektronen der Bismutatome essentiell für einen auch bei Raumtemperatur nutzbaren Quanteneffekt, der für die Spintronik und die Entwicklung von Quantencomputern wichtig werden dürfte.

Sauerstoff – das Element des Lebens



Autoren:

Prof. Dr. Christian Limberg
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie



Dr. Christian Herwig
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie

Aus unserem Leben ist Sauerstoff nicht wegzudenken. Es gibt kaum Lebewesen auf der Erde, die dauerhaft ohne Sauerstoff auskommen können. Sauerstoff ist an Verbrennungs- und Korrosionsvorgängen beteiligt und stellt gleichzeitig eine der wichtigsten Industriechemikalien dar.

Vorkommen

Es mag überraschen, dass Sauerstoff im Weltall das dritthäufigste Element ist (nach Wasserstoff und Helium); tatsächlich entsteht er in atomarer Form in verhältnismäßig großen Mengen durch Kernfusion im Inneren von Sternen [1]. Auch in gasförmiger Form, bestehend aus zweiatomigen Mole-

külen O_2 , ist Sauerstoff in den Atmosphären von Himmelskörpern, wie dem Merkur und einigen Saturn- oder Jupitermonden, und selbst in der Gaswolke um manche Kometen (Komet „Tschuri“, Rosetta-Mission 2015) enthalten. Auf der Erde ist Sauerstoff, in elementarer oder gebundener Form, sogar das häufigste Element und allgegenwärtig. Unsere Luft besteht zu einem Fünftel aus Sauerstoff, die Erdkruste fast zur Hälfte und die Ozeane zu 86 % (Abb. 1). Aufgrund der riesigen Wassermengen in den Ozeanen könnte man meinen, dort wäre der größte Teil des Sauerstoffs auf der Erde gebunden. Tatsächlich ist jedoch die Menge an Sauerstoff, die in den Gesteinen der Erdkruste (z. B. Quarz, Feldspat, Kalk, Silicate, oxidische Erze) steckt, noch tausendmal höher [2].

Erdgeschichtliche Entstehung des Atmosphären-Sauerstoffs

Zu Beginn der Erdgeschichte gab es nahezu keinen Sauerstoff in der Atmosphäre. Dies änderte sich erst in der Mitte des Präkambriums, als sich im Wasser Vorläufer der heutigen Cyanobakterien massenhaft verbreiteten und unter Ausnutzung des Sonnenlichts Sauerstoff produzierten. Dieser wurde zunächst sofort wieder verbraucht, weil er Reaktionen mit reduzierenden Verbindungen auf der Erdoberfläche einging, zu diesen Verbindungen gehörten beispielsweise solche mit Eisen(II)- und Kupfer(I)-Ionen, Schwefelwasser-

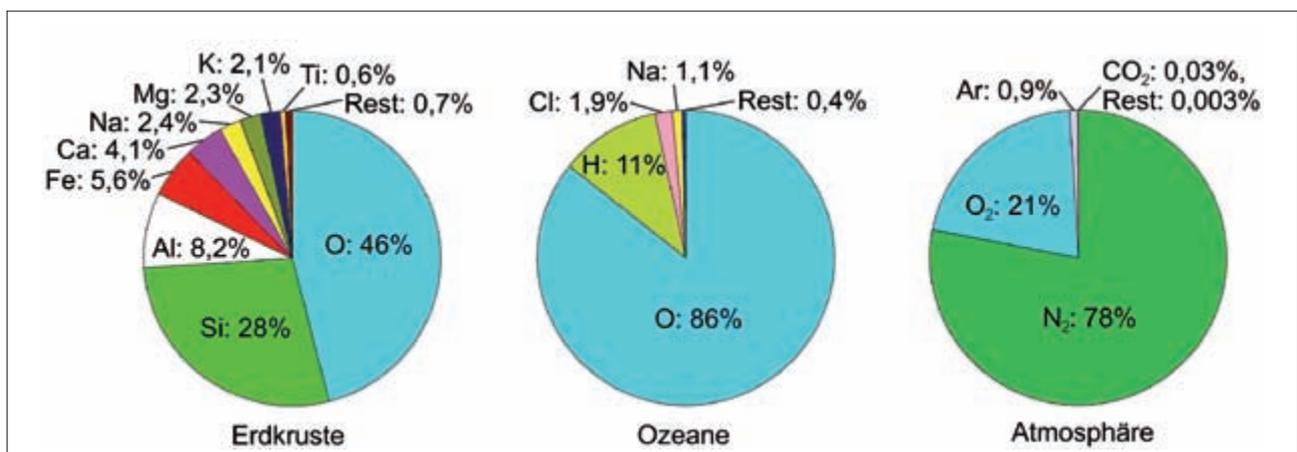


Abb. 1: Massenanteil der Elemente in der Erdkruste und in den Ozeanen sowie Volumenanteil von Gasen in der Atmosphäre [3].
(Christian Limberg, Humboldt-Univ. Berlin)

stoff oder bestimmte organische Substanzen, welche damals noch in großen Mengen vorhanden waren. Erst als der Vorrat an diesen Stoffen zur Neige ging, begann der Sauerstoff vor etwa zwei Milliarden Jahren auch in die Atmosphäre zu entweichen. Für die damaligen Lebewesen, die ja notwendigerweise einen sauerstofffreien (anaeroben) Stoffwechsel hatten, war Sauerstoff giftig; man spricht daher auch von der Großen Sauerstoffkatastrophe (englisch *Great Oxygenation Event*) [1]. Als die Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre einige Prozent erreicht hatte, konnte sich eine Ozonschicht bilden, die die Erde vor der ultravioletten Strahlung der Sonne schützte. Wenig später, vor etwa 500 Millionen Jahren, konnte so der Landgang der Pflanzen beginnen, der zu einem weiteren rapiden Anstieg der Sauerstoffkonzentration führte. Nach mehreren Schwankungen bis in das Mesozoikum hinein pendelte sich der Luftsauerstoffgehalt schließlich auf den heutigen Wert ein.

Ist Sauerstoff sauer? – Entdeckung, Eigenschaften und Reaktivität

Die Menschen entdeckten den Sauerstoff erst Ende des 18. Jahrhunderts. Der Schwede Carl Wilhelm Scheele und der Engländer Joseph Priestley waren die ersten, die Sauerstoff als reines Gas herstellten und erkannten, dass es sich um einen bis dahin noch unbekanntem Stoff handelte. Es dauerte jedoch noch einige Jahre, bevor der französische Chemiker Antoine Lavoisier die Theorie aufstellte, dass bei der Verbrennung einer Substanz an Luft eine Reaktion mit Sauerstoff erfolgt, denn er konnte durch Wägung nachweisen, dass beispielsweise Metalle im Zuge ihrer Verbrennung schwerer werden. Diese für uns heute so selbstverständliche Interpretation war damals ein fundamentales Forschungsergebnis. Lavoisier beobachtete außerdem, dass Nichtmetalloxide mit Wasser unter Bildung von Säuren reagieren. Er glaubte daher irrtümlich, dass Sauerstoff in allen Säuren enthalten sei und gab ihm 1779 den Namen Oxygenium (griech. „Säurebildner“) [2].

Reiner Sauerstoff ist bei Normalbedingungen ein Gas, welches aus zweiatomigen Molekülen O_2 besteht. Dieses Gas ist farblos, geruchlos und natürlich auch geschmacklos. Erst bei sehr tiefen Temperaturen, bei -183 °C (90 K), kondensiert es zu einer blassblauen Flüssigkeit (Abb. 2). Sauerstoff kann jedoch auch in atomarer Form auftreten (als reaktives Zwischenprodukt und im Weltall) sowie in Form des dreiatomigen Moleküls Ozon, O_3 . Darüber hinaus ist auch ein relativ instabiles Allotrop O_4 bekannt.[2] Sauerstoff bildet Verbindungen mit fast allen Elementen und hat von allen bekannten Elementen die zweithöchste Elektronegativität und

Elektronenaffinität (nach Fluor). Entgegen dem Eindruck, der durch die Heftigkeit von vielen Reaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff (Oxidation) entsteht, ist Sauerstoff bei Raumtemperatur relativ reaktionsträge (kinetisch gehemmt). Viele Oxidationsreaktionen kommen erst nach der Zufuhr von Energie (erhöhte Temperatur, Zündung) in Gang, d.h. es muss erst einmal eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Es gibt zwar auch Reaktionen mit Sauerstoff, die bereits bei Raumtemperatur stattfinden; diese verlaufen jedoch sehr langsam und mit nur geringer Wärmeentwicklung. Beispiele, die man aus dem Alltag kennt, sind das Rosten von Eisen, das Verspröden von Gummi oder das Ranzigwerden von Ölen.

Die zwei Zustände des Sauerstoffs

Der Grund für die Reaktionsträgheit von Sauerstoff bei Raumtemperatur ist eine Besonderheit seiner elektronischen Struktur: Die beiden energetisch höchstliegenden („äußeren“) Molekülorbitale sind nicht wie bei der Mehrzahl der bekannten stabilen Verbindungen mit zwei Elektronen voll besetzt (Singulett-Zustand), sondern nur mit jeweils einem Elektron. Diese beiden Elektronen haben den gleichen Spin

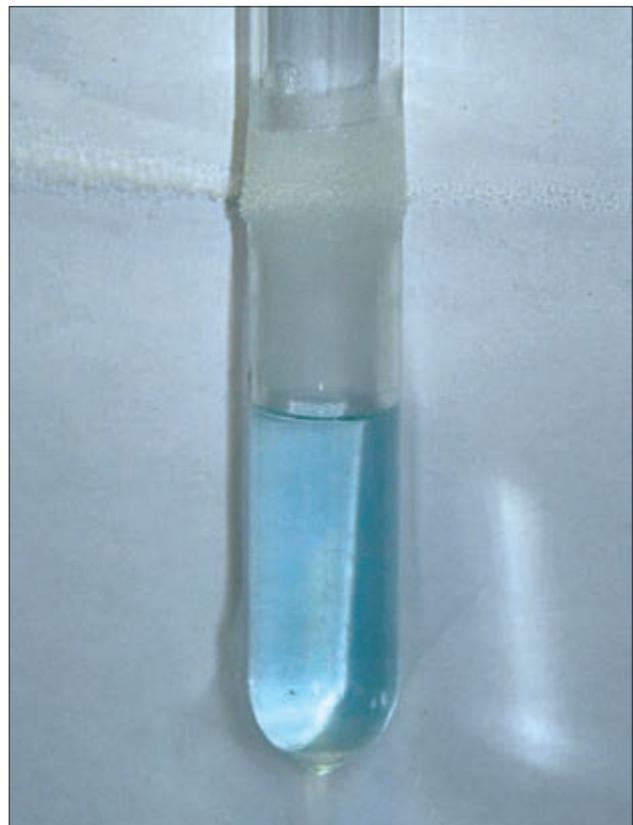


Abb. 2: Flüssiger Sauerstoff
(Foto: Christian Limberg, Humboldt-Univ. Berlin)

(Eigendrehimpuls), so dass sich das Sauerstoffmolekül im Triplett-Zustand befindet (Abb. 3). Gemäß dem Spin-Erhaltungssatz sind Reaktionen von Triplett-Sauerstoff mit Singulett-Molekülen zu Singulett-Produkten „verboten“ – die meisten organischen Verbindungen haben aber einen Singulett-Grundzustand und denkbare Oxidationsprodukte ebenfalls. Die Reaktionen solcher Verbindungen mit Triplett-Sauerstoff sind folglich durch hohe Aktivierungsbarrieren charakterisiert und verlaufen sehr langsam, wenn sie nicht durch Energiezufuhr oder durch Zugabe von Aktivatoren (Initiatoren, Katalysatoren) in Gang gebracht werden. Letztendlich ist es die Spinerhaltung, die das Leben auf der Erde bewahrt, denn vom energetischen (thermodynamischen) Standpunkt her müsste jedwede organische Materie in Kontakt mit Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt werden (verbrennen). Andererseits sind lebende Organismen genau auf diese Verbrennungsreaktion angewiesen: Um die Energie zu erzeugen, die sie zum Leben brauchen, nutzen sie die kontrollierte Oxidation von organischen Verbindungen mit Sauerstoff, welche in komplexen Reaktionsketten mit geeigneten Katalysatoren, den Enzymen, gelingt (kalte Verbrennung). Die Aufnahme des Sauerstoffs erfolgt bei Wirbeltieren in der Lunge an den Eisenionen des Hämoglobins, das ihn ins Innere der Muskelzellen transportiert, wo er zur Verwendung bei der Atmung durch Myoglobin (ein sehr ähnliches Eisenprotein) gespeichert wird. In der Biochemie des Menschen wird Sauerstoff jedoch nicht nur zur Energieerzeugung durch Verbrennung, sondern auch zur Synthese von nützlichen Substanzen bzw. zum Abbau von Schadstoffen eingesetzt. Hierzu muss Sauerstoff ebenfalls zunächst an

Metallionen in den aktiven Zentren von Enzymen gebunden werden, die ihn dann für Folgereaktionen aktivieren.

Auch Licht kann Sauerstoff für chemische Reaktionen aktivieren, indem es ihn vom Triplett- in den Singulett-Zustand überführt, denn aus dem Singulett-Zustand heraus ist die Oxidation von organischen Verbindungen leicht möglich. Dieser Zustandswechsel mit Licht ist jedoch wegen der nötigen Spinumkehr nach den Auswahlregeln für optische Übergänge ebenfalls verboten (die Absorption von sichtbarem oder ultraviolettem Licht durch molekularen Sauerstoff ist somit sehr gering) und kann daher nur in der Anwesenheit von Hilfsmolekülen stattfinden. Solche Hilfsmoleküle können Farbstoffe (Pigmente) sein, die das Licht absorbieren und diese Energie dann an den Sauerstoff weitergeben. Der dabei gebildete Singulett-Sauerstoff kann anschließend unter Energieabgabe wieder in den Grundzustand zurückkehren oder vor Ort das Pigment oxidieren, und so erklärt sich das Ausbleichen von Farben oder das Vergilben von Kunststoffen im Licht. Auch in Pflanzen kann das Zusammenwirken von Sonnenlicht mit Pigmenten, wie dem Chlorophyll, reaktiven Singulett-Sauerstoff in für die Zellen zerstörerischen Mengen erzeugen. Die Zellen von Pflanzen enthalten daher auch effiziente Desaktivatoren, wie beispielsweise β -Carotin [4].

Verwendung von Sauerstoff in katalytischen Prozessen

Etwa 20 % aller Prozesse in der Wertschöpfungskette der chemischen Industrie basieren auf Oxidationsreaktionen [5].

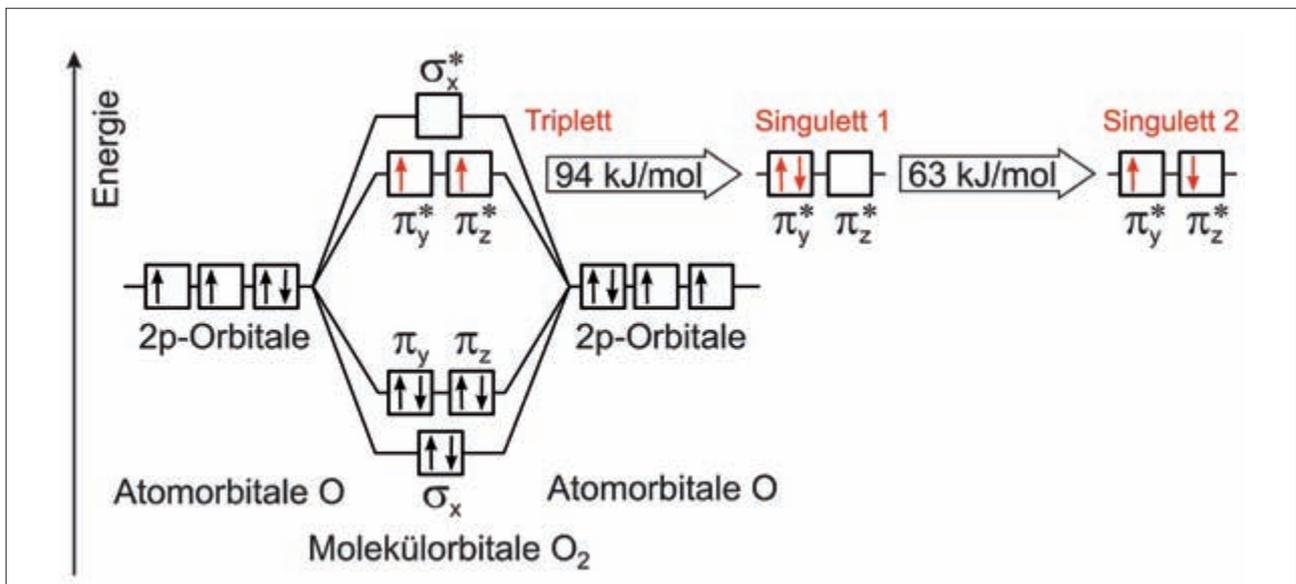


Abb. 3: Ausschnitt aus dem Molekülorbital-Diagramm von O₂. (Christian Limberg, Humboldt-Univ. Berlin)

Beispielsweise erfordert die Nutzung einfacher Kohlenwasserstoffe zur Synthese von Feinchemikalien und Funktionsmaterialien in der Regel einen Oxidationsschritt, und die Verwendung des preiswerten, gut verfügbaren und umweltfreundlichen Sauerstoffs hierzu ist natürlich wünschenswert. Aus den oben geschilderten Gründen müssen Oxidationsreaktionen mit O_2 jedoch zumeist durch einen Metallkatalysator vermittelt werden, der idealerweise auch für die entsprechende Selektivität sorgt. Die Entwicklung von neuen Oxidationskatalysatoren und die Untersuchung ihrer Wirkungsmechanismen [6] stellen daher wichtige, intensiv be-

arbeitete Forschungsgebiete dar. In industriellen Verfahren kommen als Katalysatoren oftmals Metalloxide zum Einsatz, die bei vergleichsweise hohen Temperaturen arbeiten. Umso bemerkenswerter ist es, dass in der Natur Metalloenzyme industriell interessante Oxidationsreaktionen unter sehr milden, physiologischen Bedingungen bewerkstelligen können. Aktuelle Katalyseforschung nutzt mitunter solche sauerstoffaktivierenden Enzyme, Oxygenasen und Oxidasen, als Inspiration zur Entwicklung von synthetischen, niedermolekularen Analoga (Abb. 4), deren Potential zur O_2 -Aktivierung dann untersucht wird [7].

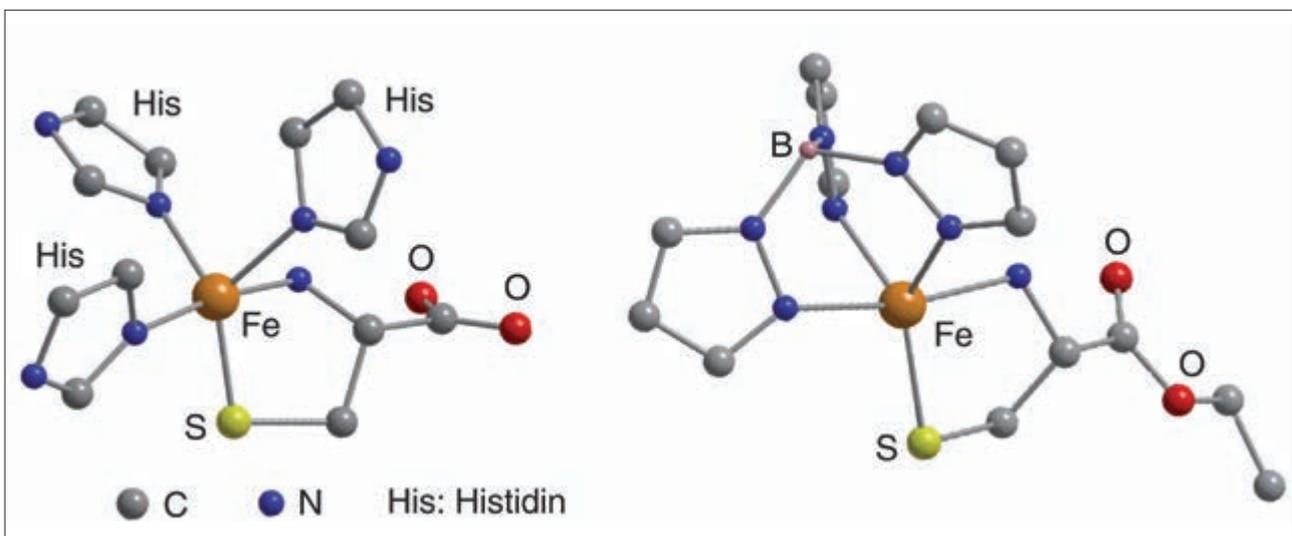


Abb. 4: Vergleich der Struktur des aktiven Zentrums der Cystein Dioxygenase (links), die in der Natur die Aminosäure Cystein mit Sauerstoff zur Sulfinsäure oxidiert, mit der Struktur eines synthetischen, niedermolekularen Analogons (rechts) [7]. (Christian Limberg, Humboldt-Univ. Berlin)

LITERATUR

- [1] M. H. Thiemens, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 66.
- [2] H. Sitzmann, J. Hartmann-Schreyer: Sauerstoff. In: *ROEMPP online*, Georg Thieme Verlag KG. URL: roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-19-00520 (Stand März **2016**).
- [3] David R. Lide (ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85. Auflage, CRC Press, Boca Raton, Florida, **2005**.
- [4] F. Ramel, S. Birtic, S. Cuine, C. Triantaphylide, J.-L. Ravanat, M. Havaux, *Plant Physiol.* **2012**, *158*, 1267-1278.
- [5] U. Bornscheuer, R. W. Fischer, L. J. Gooßen, R. Schlögl, R. Schomäcker, S. Schunk, Positionspapier Katalytische Oxidationsreaktionen als Schlüsseltechnologie, *Dechema* **2015**, Hrsg. Deutsche Gesellschaft für Katalyse.
- [6] C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112-6136.
- [7] M. Sallmann, C. Limberg, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2734-2743.

Schwefel – Ringe, Ketten, Farben



Autor:

Prof. Dr. Carsten Jenne

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, Anorganische Chemie
Bergische Universität Wuppertal

Würde man auf der Straße Passanten bitten, ihnen bekannt chemische Elemente zu nennen, dann wäre das Element Schwefel ganz weit oben auf der Liste. Das liegt zum einen sicherlich daran, dass Schwefel eines der wenigen chemischen Elemente ist, das gediegen, also in elementarer Form, in der Natur vorkommt und deshalb schon seit Urzeiten der Menschheit bekannt ist (Abb.1). Zum anderen hat es das Element Schwefel geschafft, Bestandteil umgangssprachlicher Redewendungen wie „es stinkt nach Schwefel“ oder „Zusammenhalten wie Pech und Schwefel“ zu werden. Neben dem unangenehmen Geruch vieler chemischer Verbindungen des Schwefels, haben auch Umweltprobleme wie der saure Regen, der durch die Emission von Schwefeldioxid (SO_2)

verursacht wurde, zum schlechten Ruf des Schwefels beigetragen. Diese Probleme aber dem Element Schwefel selbst in die Schuhe zu schieben wäre sicherlich nicht fair. Immerhin ist elementarer Schwefel bei Standardbedingungen ein gelber Feststoff, der ungiftig und geruchslos ist. Zudem ist Schwefel einer der wichtigsten Ausgangsstoffe für die Chemische Industrie. Im Gegensatz zu vielen Elementen, die auf der Erde zunehmend rar werden bzw. deren Abbau einen immer größeren Aufwand erfordert, fällt Schwefel in großen Mengen bei der Erdölentschwefelung als Nebenprodukt an, wovon ca. 90 % zu Schwefelsäure (H_2SO_4) umgesetzt werden. Deren Weltjahresproduktion liegt bei ca. 200 Mio Tonnen und damit ist Schwefelsäure eine der wichtigsten Grundchemikalien überhaupt. Die Anwendungen von Schwefel sind äußerst vielseitig. Als die bekanntesten seien nur das Vulkanisieren von Kautschuk und die Herstellung von Zündhölzern genannt. Aktuelle wissenschaftliche Untersuchungen beschäftigen sich unter anderem mit der Natrium-Schwefel-Batterie zur Energiespeicherung. Auch der menschliche Organismus kommt nicht ohne Schwefel aus, so beträgt die täglich aufgenommene bzw. ausgeschiedene Menge an Schwefel ca. 1000 mg.



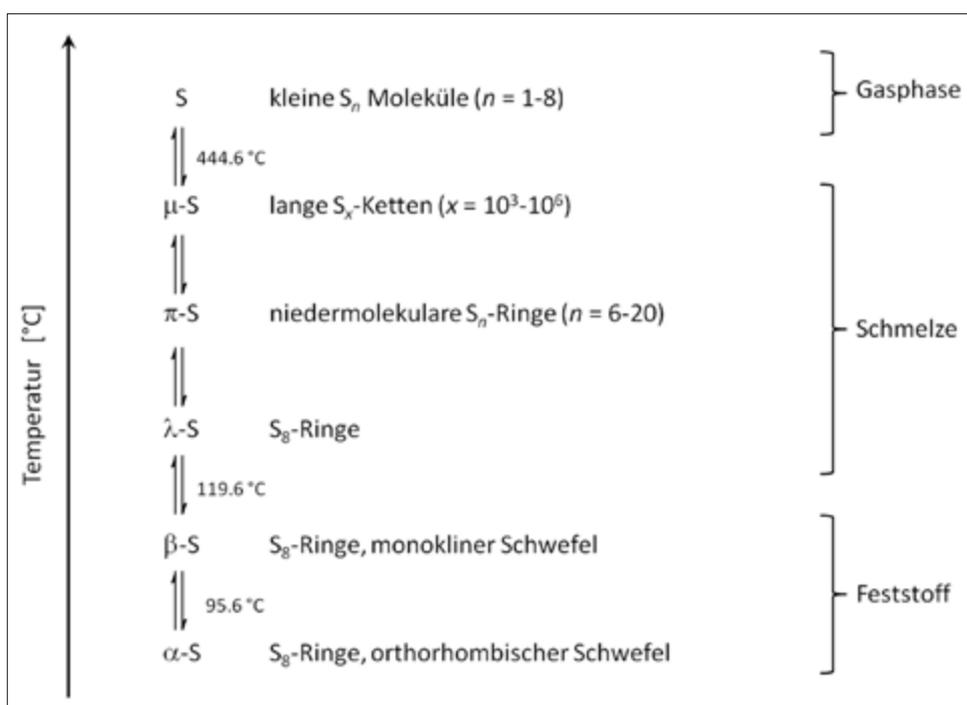
Aus anorganisch-chemischer Sicht ist besonders bemerkenswert, dass Schwefel wie kein anderes chemisches Element in der Lage ist, homoatomare ketten- und ringförmige Moleküle zu bilden. Der Begriff „homoatomar“ bedeutet, dass ein Molekül nur aus Atomen eines einzigen chemischen Elements besteht. Die bei Raumtemperatur thermodynamisch beständigste Form ist der feste

Abb. 1: Gelbe Schwefel-Ablagerungen am Krater des Kilauea auf Big Island/Hawaii

(Foto: C. Jenne, Univ. Wuppertal)

gelbe orthorhombische α -Schwefel, der aus kronenförmigen S_8 -Molekülen aufgebaut ist. Bei 95.6 °C wandelt sich dieser in den monoklinen β -Schwefel um, der ebenfalls aus S_8 -Molekülen besteht, die aber in dieser Form etwas weniger dicht gepackt sind. Das Auftreten von verschiedenen Kristallstrukturen mit identischer chemischer Zusammensetzung nennt man Polymorphie. Auch die Ringgröße der Schwefelmoleküle kann variieren, man spricht dann von verschiedenen Allotropen des Schwefels. Tatsächlich ist Schwefel das Element, welches die größte Anzahl verschiedener allotroper Modifikationen aufweist. Bisher sind Ringgrößen von 6 bis 20 gezielt synthetisiert und auch strukturell charakterisiert worden.

Ab 119.6 °C schmilzt Schwefel und neben S_8 -Molekülen liegen dann auch die anderen Ringgrößen im Gleichgewicht in der gelben und dünnflüssigen Schmelze vor. Beim weiteren Erhitzen wird die Schmelze wieder dickflüssiger. Dieses ist mit dem Aufbrechen der Ringe und der Bildung von längeren Ketten zu erklären, die sich ineinander verweben können und so die Viskosität der Schmelze erhöhen. Erst kurz unterhalb des Siedepunktes bei 444.6 °C ist die Schmelze dann wieder dünnflüssiger, was auf das Aufbrechen der langen Schwefelketten hindeutet. In der Gasphase liegen dann, abhängig von der Temperatur, kleine Moleküle mit acht oder weniger Schwefelatomen vor. Dieses Schmelzverhalten ist einmalig im Periodensystem der Elemente und zeigt die faszinierende Vielfalt homoatomarer Schwefelverbindungen auf (Abb. 2).



Historie

Da Schwefel in der Natur, insbesondere in vulkanischem Gestein, in elementarer Form vorkommt, ist er schon seit der Antike bekannt. Historische Quellen deuten darauf hin, dass schon in vorchristlicher Zeit, beispielsweise in China oder Ägypten, Schwefel und Schwefelverbindungen genutzt worden sind. Auch in der Alchemie spielte Schwefel eine große Rolle und bekam ein eigenes alchemistisches Elementsymbol zugewiesen. Anwendungen erfolgten als Desinfektionsmittel, Heilmittel oder als Bestandteil des Schießpulvers. Heutzutage ist Schwefelsäure die industriell bedeutendste Schwefelverbindung und eine der wichtigsten Grundchemikalien überhaupt, deren großtechnische Produktion bereits seit über 250 Jahren durch das 1746 entwickelte Bleikammervverfahren möglich ist. Die Erkenntnis, dass Schwefel ein chemisches Element ist, gewann Antoine Laurent de Lavoisier dagegen erst im Jahr 1772 und sein heutiges Elementsymbol S wurde dem Schwefel erst vor gut 200 Jahren von Jöns Jakob Berzelius zugeteilt.

Es sind aber nicht nur neutrale homoatomare Schwefelmoleküle bekannt. Der Schwefel gehört auch zu den wenigen chemischen Elementen, die sowohl positiv als auch negativ geladene homopolyatomare Ionen bilden können (Abb. 3). Durch Reduktion von Schwefel mit Alkalimetallen entstehen

abhängig von der Stöchiometrie und den Reaktionsbedingungen gefärbte anionische Polysulfide ($[S_n]^{2-}$), die aus Ketten von n Schwefelatomen ($n = 2-8$) bestehen.[1] Diese Polysulfide sind, eingelagert in Mineralien, für deren Farbe verantwortlich, z.B. für die blaue Farbe vom Ultramarin.

Abb. 2: Zustandsformen des Schwefels beim Erwärmen. Die Farbe wird dabei immer dunkler von gelb über rot zu dunkelrotbraun.
(C. Jenne, Univ. Wuppertal)

Homoatomare Schwefelkationen können durch Oxidation von Schwefel in supersauren Lösungsmitteln erhalten werden [2]. So wurde bereits 1804 beobachtet, dass beim Lösen von Schwefel in Oleum (rauchende Schwefelsäure) tief gefärbte Lösungen entstehen. Mittlerweile ist dieses Gebiet sehr intensiv untersucht worden, aber noch weit davon entfernt, vollständig verstanden zu sein. Aus solchen supersauren Systemen konnten die homoatomaren Schwefelkationen $[S_4]^{2+}$ (farblos), $[S_8]^{2+}$ (blau ?) und $[S_{10}]^{2+}$ (rot) in Form entsprechender Salze isoliert und strukturell charakterisiert werden. Neben den Dikationen liegen in komplizierten Gleichgewichten auch noch mindestens drei verschiedene homoatomare Schwefelradikalkationen vor. Neben dem schon länger bekannten $[S_5]^+$

konnte erst kürzlich das homoatomare Schwefelkation $[S_8]^+$, welches den ersten Schritt der Oxidation von elementarem Schwefel darstellt, eindeutig identifiziert werden [3].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Strukturvielfalt homoatomarer Schwefelverbindungen, sei es neutral, anionisch oder kationisch, ohne Beispiel ist. Oftmals liegen in Lösung komplexe Gleichgewichte vor, so dass die Zuordnung der beobachteten intensiven Farben zu bestimmten Verbindungen sehr schwierig ist. Es kann in der Zukunft erwartet werden, dass die Chemie des Schwefels noch weitere faszinierende Entdeckungen preisgibt.

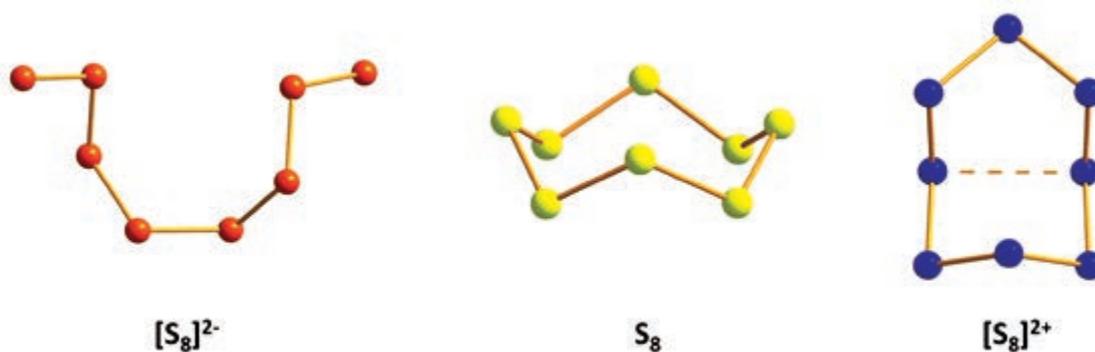


Abb. 3: Struktur und beobachtete Farbe des kettenförmigen Anions $[S_8]^{2-}$, eines neutralen S_8 Moleküls und des $[S_8]^{2+}$ Kations. (Carsten Jenne, Univ. Wuppertal)

LITERATUR

- [1] R. Steudel, Inorganic Polysulfides S_n^{2-} and Radical Anions $S_n^{\cdot-}$. In *Topics in Current Chemistry*, (R. Steudel, Ed.) Springer: Berlin / Heidelberg, 2003, Vol. 231, pp 127-152.
- [2] I. Krossing, Homoatomic Sulfur Cations. In *Topics in Current Chemistry*, (R. Steudel, Ed.) Springer: Berlin / Heidelberg, 2003; Vol. 230, pp 79-92.
- [3] J. Derendorf, C. Jenne, M. Keßler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 8281-8284; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 8395 –8398.

Tellur – vom paradoxen Gold zum Gewürzmetall

Die Entdeckungsgeschichte des Elements Tellur spielte sich in den letzten beiden Jahrzehnten des 18. Jahrhunderts ab. Der österreichische Chemiker und Mineraloge Franz Joseph Müller von Reichenstein beobachtete 1782 an Golderzen aus Hermannstadt, dem heutigen Sibiu in Rumänien, eine geringere Goldausbeute als erwartet. Man hielt die zusätzlichen enthaltenen Minerale für Antimonsulfid oder Bismutsulfid, was Müller von Reichenstein auf der Basis seiner Experimente jedoch ausschloss. Er vermutete ein neues Metall, dem er die Namen „problematisches Metall“ und „paradoxes Gold“ gab. Geklärt wurden die Fragen erst rund ein Jahrzehnt später, nachdem der Berliner Chemiker Martin Heinrich Klaproth die Proben erhalten hatte. Ihm gelang die Extraktion und erste Reindarstellung des neuen Elements. 1798 würdigte Klaproth zwar Müller von Reichenstein als Entdecker, benannte das Element aber selbst mit dem „nach dem von der alten Mutter Erde (lat. tellus) entlehnten Namen Tellurium“.

Tellur ist auf der Erde ein sehr selten vorkommendes Element. Der Anteil an der Erdkruste beträgt nur 0,001 ppm oder 1 Gramm auf tausend Tonnen Gestein. Damit ist es noch seltener als Gold. Man findet es bisweilen in elementarer Form, vorwiegend jedoch in Form von Tellurmineralien, von denen der Calaverit (Goldditellurid, AuTe_2), der Sylvanit (ein gemischtes Silber/Goldditellurid, $(\text{Au,Ag})_2\text{Te}_4$) und der Tellurit (Tellurdioxid, TeO_2) die größte Bedeutung haben. Die häufige Vergesellschaftung des Tellurs mit Erzen der edlen Metalle Kupfer, Silber und Gold sorgt für seine Anreicherung



Abb. 1: Kristalle von elementarem Tellur
(Foto: Johannes Beck, Univ. Bonn)



Autor:
Prof. Dr. Johannes Beck
Institut für Anorganische Chemie
Universität Bonn

im Produktionsprozess. Bei der Herstellung von Reinkupfer durch elektrolytische Raffination von Rohkupfer wird Tellur im Anodenschlamm als wasserunlösliche Edelmetalltelluride M_2Te ($\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$) abgeschieden. Pro Jahr werden weltweit nur 180 Tonnen Tellur gewonnen.

Mit dem silbernen Glanz und den scharfen Kanten sind Kristalle von Tellur von ausgesuchter Schönheit (Abb. 1). Sie lassen uns meinen, es sei ein Metall. Allerdings sind die Kristalle weich und spröde. Sie lassen sich leicht zu einem grauen Pulver zermahlen. Bestimmt man die elektrische Leitfähigkeit, zeigt sich eine Verringerung des elektrischen Widerstands mit steigender Temperatur, was das typische Verhalten eines Halbleiters und nicht eines Metalls ist.

Die Kristallstruktur des Tellurs liefert hierfür eine Erklärung. Es liegen Spiralketten von Telluratomen mit kurzen Abständen innerhalb der Kette von 284 pm vor. Jedes Telluratom hat vier weitere Nachbarn aus benachbarten Spiralketten im Abstand von jeweils 350 pm. Berücksichtigt man alle sechs nächsten Nachbarn eines jeden Telluratoms, ergibt sich eine Anordnung von verzerrten Würfeln (Abb. 2). Im strukturellen Aufbau zeigt Tellur seinen Charakter als Hauptgruppenelement. Die Ausbildung der beiden kurzen, lokalisierten Bindungen eines jeden Telluratoms verhindert die metallische Leitfähigkeit. Beim Übergang in die flüssige Phase, oberhalb des Schmelzpunkts von 450 °C, steigt die Leitfähigkeit sprunghaft um das 15-fache an. Im geschmolzenen Zustand ist die Bindungs- und Elektronenlokalisierung nicht mehr vorhanden.

Eine herausragende Eigenschaft des Tellurs ist seine Fähigkeit zur Bildung mehratomiger Kationen und Anionen. Durch gezielte Oxidation oder gezielte Reduktion des Elements lassen sich formal Aggregate aus der Elementstruktur ausschneiden. Geeignete Reduktionsmittel sind unedle Metalle,

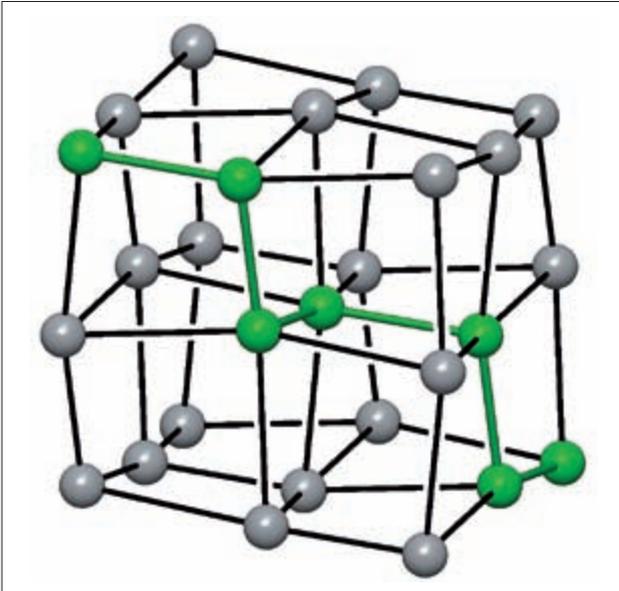


Abb. 2: Die Kristallstruktur von Tellur. Die Anordnung der Atome entspricht einer verzerrten Würfelpackung. Die Verzerrung ist durch die Ausbildung von Spiralketten bedingt, die entlang der Raumdiagonalen verlaufen (grüne Kugeln und grüne Bindungen; nur eine der Ketten ist hervorgehoben) (Johannes Beck, Univ. Bonn).

geeignete Oxidationsmittel Metallhalogenide mit dem Metall in einer hohen Oxidationsstufe wie AsF_5 oder WCl_6 . Auch die elektrochemische Oxidation des Elements ist möglich. Die Zufuhr von Elektronen bei der Reduktion verringert im Mittel die Zahl der Bindungen pro Telluratome, der Elektronenentzug bei der Oxidation erhöht die Zahl der Bindungen im Mittel über zwei. Die gebildeten Strukturen sind überaus vielfältig. Man findet kleine, geladene Moleküle in Form

von Ketten, Ringen, verknüpften Ringen oder polyedrischen Clustern (Abb. 3). Es sind neben den molekularen Spezies auch zu unendlichen Ketten, zu Schichten und zu räumlichen Gerüsten vernetzte, polymere Ionen bekannt. Die große strukturelle Vielfalt ist durch die Fähigkeit der Telluratome zur Ausbildung unkonventioneller Mehrzentrenbindungen mit erhöhter Koordinationszahl bedingt.

Die geringe Produktionsmenge deutet an, dass Tellur kein Material für Massen Anwendungen ist. Jedoch haben das Element und manche seiner Verbindungen besondere Eigenschaften, die für spezielle Anwendungen interessant sind. So wird Tellur als Legierungsbestandteil vor allem für Kupfer und rostfreien Stahl zur Verbesserung der Bearbeitbarkeit eingesetzt. Gläser aus Tellurdioxid haben hohe Brechungsindices und werden zur Herstellung von Lichtwellenleitern eingesetzt. TeO_2 -Kristalle dienen als akustooptische Modulatoren zur Manipulation von Laserlicht. Bismutellurid (Bi_2Te_3) ist ein Basismaterial für die Herstellung von elektrothermischen Wandlern (Peltier-Elementen), die bei Stromdurchfluss eine Temperaturdifferenz erzeugen oder aus einer Temperaturdifferenz elektrischen Strom generieren. Zentrale Bedeutung für die Datenspeicherung haben Phasenwechselmaterialien in wiederbeschreibbaren Datenträgern wie CD, DVD und Blue Ray Discs. Hierfür werden tellurhaltige Mehrkomponentenlegierungen verwendet, die beim Erhitzen und schnellem Abkühlen amorph erstarren. Die kristalline und die amorphe Phase dieser Substanzen weisen große Unterschiede in der Lichtreflexion auf, was für das Schreiben von Bits genutzt wird (Abb. 4).

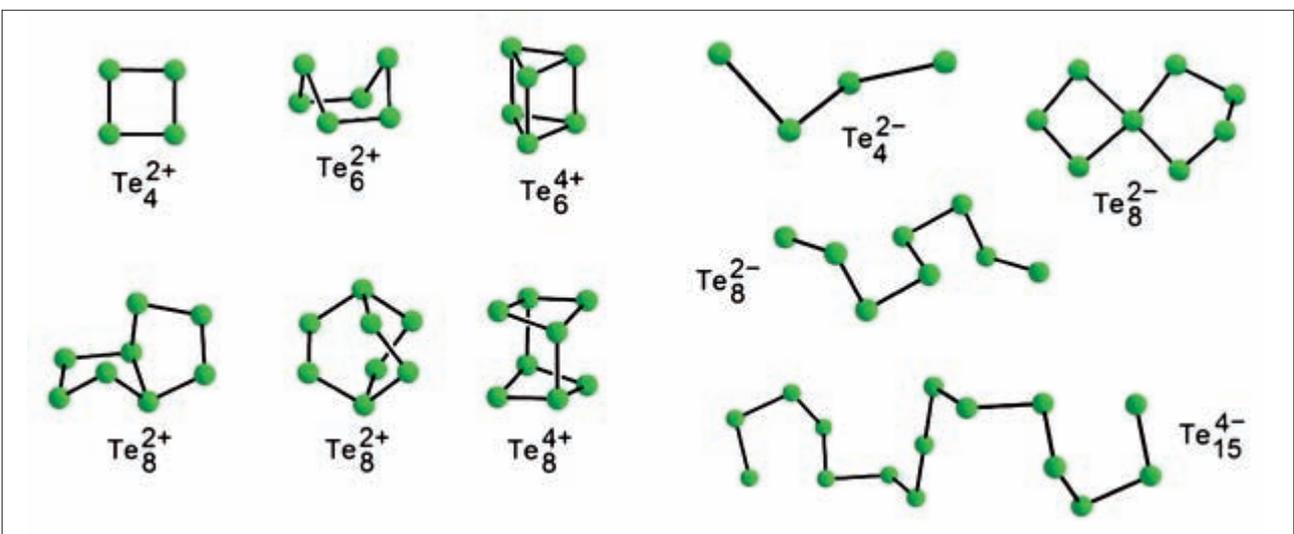
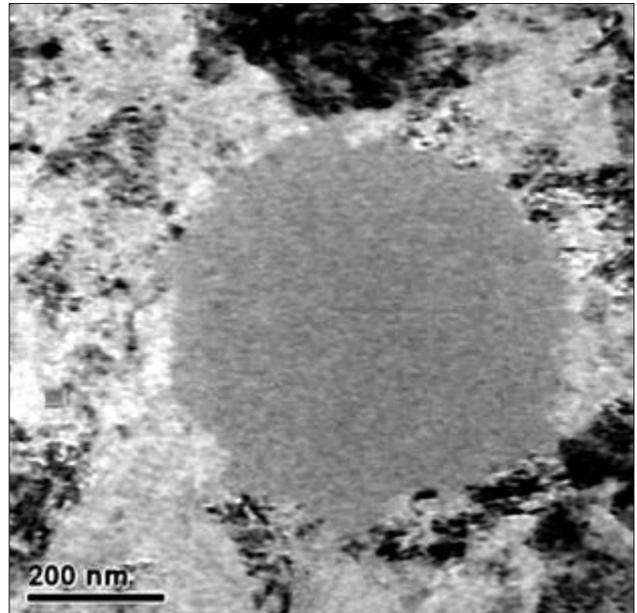


Abb. 3: Die Strukturen einiger ausgewählter molekularer Tellurpolykationen und -polyanionen. Das Auftreten verschiedener Strukturisomere bei identischer Summenformel ist bei diesen Ionen ein häufig beobachtetes Phänomen (Johannes Beck, Univ. Bonn).

Was für Speisen die Gewürze, sind manche metallische Elemente für die moderne Technik. Sie werden nur in kleinen Mengen benötigt, sind aber aufgrund spezieller Eigenschaften nur schwer zu ersetzen oder gänzlich unverzichtbar. Zu diesen „Gewürzmetallen“ zählt man Molybdän, Niob, Tantal, Indium, Gallium, Germanium, Antimon und mehrere Vertreter der Seltenen Erden. Auch Tellur kann in diese Reihe aufgenommen werden. Es wird nur in kleiner Menge gebraucht, hat aber durch die spezifischen Eigenschaften des Elements und mancher seiner Verbindungen einen festen Platz in der Herstellung elektronischer und optischer Produkte.

Abb. 4: Mikroskopisches Bild eines tellurhaltigen Phasenwechselmaterials aus Silber, Indium, Antimon und Tellur zur Datenspeicherung. Die kreisförmige amorphe Phase, durch Erhitzen mit Laserlicht und schnelles Abkühlen erzeugt, ist in die kristalline Phase eingebettet (Bild: Matthias Wuttig, RWTH Aachen).



LITERATUR

Wikipedia (<https://de.wikipedia.org/wiki/Tellur>) hat einen lesenswerten Artikel zu Tellur.

Ch. Schulz, J. Daniels, Th. Bredow, J. Beck, *Die elektrochemische Synthese polykationischer Cluster*, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1128-1192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1173-1177.

E. Ahmed, M. Ruck, *Homo- and heteroatomic polycations of groups 15 and 16. Recent advances in synthesis and isolation using room temperature ionic liquids*, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *255*, 2892-2903.

O. Kysliak, M. Marcus, Th. Bredow, J. Beck, *Polytellurides of Mn, Fe, and Zn from Mild Solvothermal Reactions in Liquid Ammonia*, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8327-8333.

W. Bensch, M. Wuttig, *Optische Speichermedien und Phasenwechselmaterialien*, *Chemie in unserer Zeit*, **2010**, *44*, 92-107.

T. Chivers, R. S. Laitinen, *Tellurium: a maverick among the chalcogens* (Tutorial Review), *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1725-1739.

Fluor – unverzichtbar als Flussmittel



Autoren:

Dr. Johannes Eicher
Solvay Fluor GmbH



Dr. Hans-Walter Swidersky
Solvay Fluor GmbH

Einleitung

Die breite Anwendung von Fluor (Ätzgas, Schwefelhexafluorid Produktion, Kunststoffveredelung) und Fluoriden (Schmelzhilfsmittel, Poliermittel, Schleifmittel, Ätzmittel) im Bereich der anorganischen Chemie wird durch die Anwendung von Kaliumfluoroaluminaten beim Lötten von Aluminiumteilen nicht unwesentlich ergänzt. Seit den späten 1970er Jahren werden Kaliumfluoroaluminat ($K_{1-3}AlF_{4-6}$) als Schlüsselchemikalien in einer Technologie namens Controlled Atmosphere Brazing (CAB) verwendet, d.h. Hartlötten unter Schutzgasatmosphäre. Dieser Prozess wird für die Herstellung von Aluminiumwärmetauschern in der Automobil-, Kühlgeräte- und Klimatisierungsindustrie verwendet. Die Fluoroaluminat dienen als Flussmittel zur Entfernung von Metalloxiden und zur Vorbehandlung der Substratoberflächen für den Lotfluss und zum Fügen. Dieser Überblick skizziert die Grundlagen und die Chemie des Aluminiumhartlötens mit Fluoroaluminaten.

Flussmittelzusammensetzung

Flussmittel für das Aluminiumhartlötten sind anorganische Fluoride, die vor allem aus Kaliumfluoroaluminaten mit der allgemeinen Formel $K_{1-3}AlF_{4-6}$ bestehen. Flussmittel dieses Typs gelten als nicht-korrosiv, weil sie nicht-hygroskopisch sind. Sie reagieren weder im festen noch im geschmolzenen Zustand mit Aluminium und bleiben bei den meisten Standard-Wärmetauscheranwendungen auf den Oberflächen der gelöteten Komponenten als dünner, fest haftender und inerte Rückstand zurück.

Kaliumfluoroaluminat Flussmittel aus industrieller Herstellung sind typischerweise eine Mischung aus $KAlF_4$ und K_2AlF_5 , wobei das K_2AlF_5 auch als Hydrat vorliegen kann. Beim Lötten durchläuft das Material wesentliche physikalisch-chemische Veränderungen. Während der Hauptbestandteil, $KAlF_4$, schlicht erhitzt wird, beginnt die Verbindung $K_2AlF_5 \cdot H_2O$, ab $90^\circ C$ ihr Kristallwasser zu verlieren. Wird die Temperatur weiter bis in den Bereich zwischen 90° und $150^\circ C$ bzw. $290^\circ C$ und $330^\circ C$ erhöht, bilden sich zwei verschiedene kristallografische Modifikationen von K_2AlF_5 [1]. Wird die Temperatur weiter bis auf $490^\circ C$ erhöht, beginnt das K_2AlF_5 zu dissoziieren:



Die genau erforderliche Menge an K_3AlF_6 für die Bildung einer eutektischen Flussmittelzusammensetzung (KF/ AlF_3 -Phasendiagramm) ergibt sich aus dem ursprünglichen Gehalt an K_2AlF_5 . Es ist das Verhältnis zwischen der Gesamtmenge $KAlF_4$ (aus der Produktion + aus der Dissoziation von K_2AlF_5) und K_3AlF_6 .

Tatsächlich bestimmt der Hersteller des Flussmittels das Verhältnis von $KAlF_4$ zu K_3AlF_6 auf Basis des eutektischen AlF_3 - KF Phasendiagramms (s. unten), das zuerst im Jahre 1932 [2] aufgestellt und dann im Jahre 1966 [3] weiter erforscht und verfeinert wurde.

Um wirksam zu sein, muss ein Kaliumfluoroaluminat-Flussmittel mehr als nur die reinen Phasen enthalten, und diese Phasen müssen in einem sehr präzisen Verhältnis zueinander stehen. Darüber hinaus muss es die Bedingungen für die Bildung eines Eutektikums erfüllen, welches dann den Schmelzpunkt bestimmt.

Die Wirkung eines Flussmittels wird charakterisiert durch eine Kombination von Faktoren, wie z.B. das Aufschmelzen und seine Ausbreitung, die Bildung einer Kehlnaht und das Ausfüllen von Spalten (d.h. die Bildung einer Fugestelle). Yamaguchi et al. haben gezeigt, dass die reinen Flussmittelphasen, also reines $KAlF_4$ oder reines K_2AlF_5 , zur Optimierung dieser Flussmitteleigenschaften nicht die wirksamsten sind [4]. Vielmehr konnten sie zeigen, dass das Flussmittel hoch wirksam ist, wenn eine Kombination aus $KAlF_4$ und K_2AlF_5 verwendet wird.

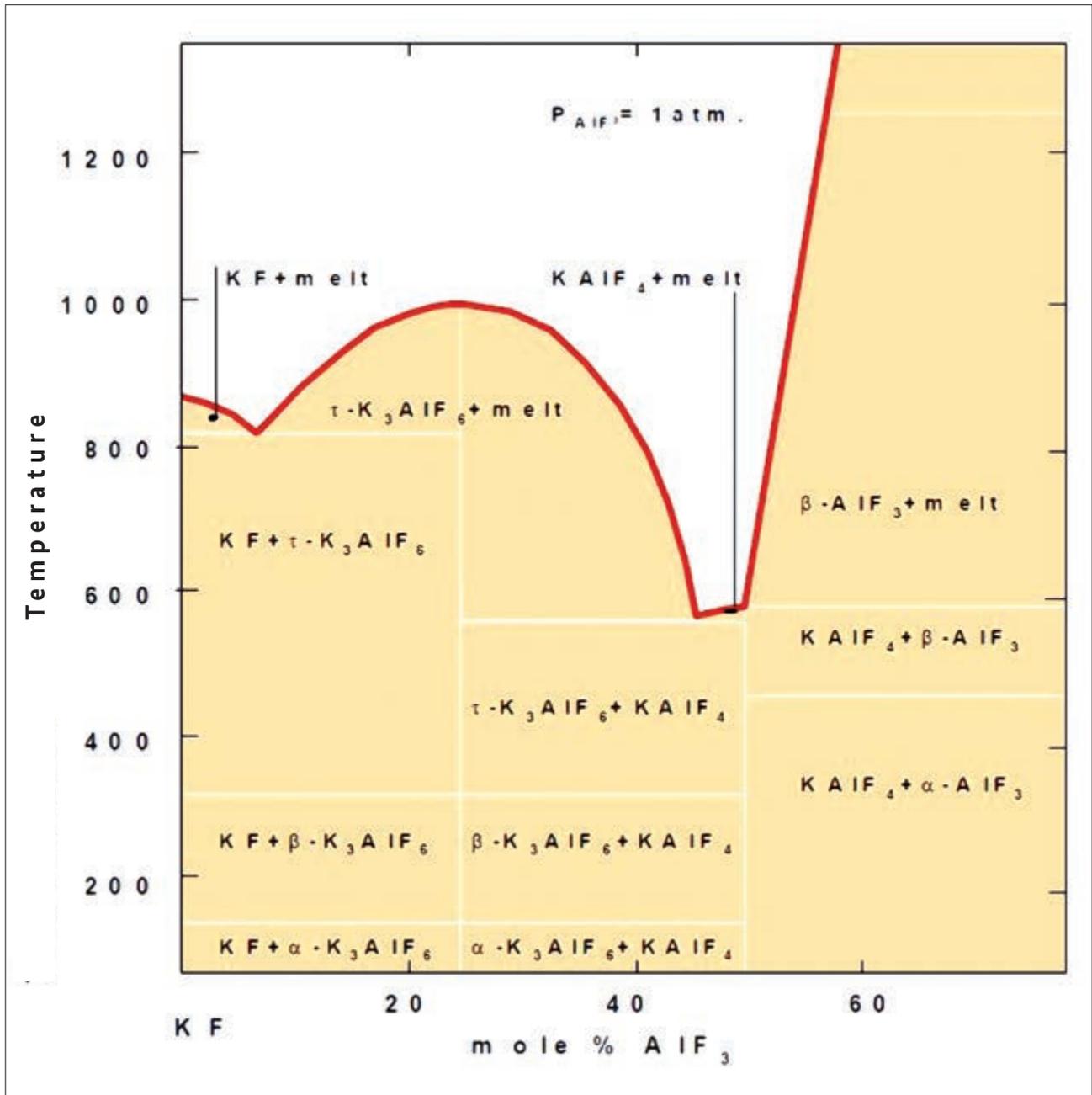


Abb. 1: Schmelzphasendiagramm für das System Kaliumfluorid (KF) - Aluminiumfluorid (AlF₃) (J. Eicher/H. Swidersky, Solvay Fluor GmbH)

Bei der Löttemperatur (gewöhnlich 600°C ± 10°C) ist davon auszugehen, dass eine Mischung aus KAlF₄ und K₃AlF₆ vorliegt.

Derzeitiger Stand der Aluminiumlöttechnik

Die Technologie bietet die Vorteile eines Flussmittels für die erfolgreiche Entfernung der Oxidschicht bei Normaldruck, während sie die Nachteile einer Nachbehandlung nach dem Löten sowie die Korrosionsanfälligkeit vermeidet. Als Fluss-

mittel werden nicht-hygroscopische und nicht-korrosive Kaliumfluoroaluminat verwendet [5].

Das Verfahren bei den meisten Lötoperationen umfasst die folgenden Schritte:

- Bauteilformung und Zusammenbau
- Reinigung und Flussmittelauftrag
- Löten

Der *Ablauf* des Verfahrens beim Löten ist abhängig von:

- Der Konstruktion des Wärmetauschers
- Der verwendeten Reinigungsmethode
- Der Methode des Flussmittelauftrags als wässrige Suspension oder elektrostatisch als Pulver

Eine weitere Grundvoraussetzung für zuverlässige Lötgergebnisse ist eine einheitliche Flussmittelbenetzung aller an der Fügung beteiligten Oberflächen. Bei dieser Aufgabe stehen im Zentrum die Reinigung und der Flussmittelauftrag. Von ähnlicher Bedeutung sind die Ofenbedingungen, d.h. das Temperaturprofil, die Einheitlichkeit der Temperatur und inerte Atmosphärenbedingungen.

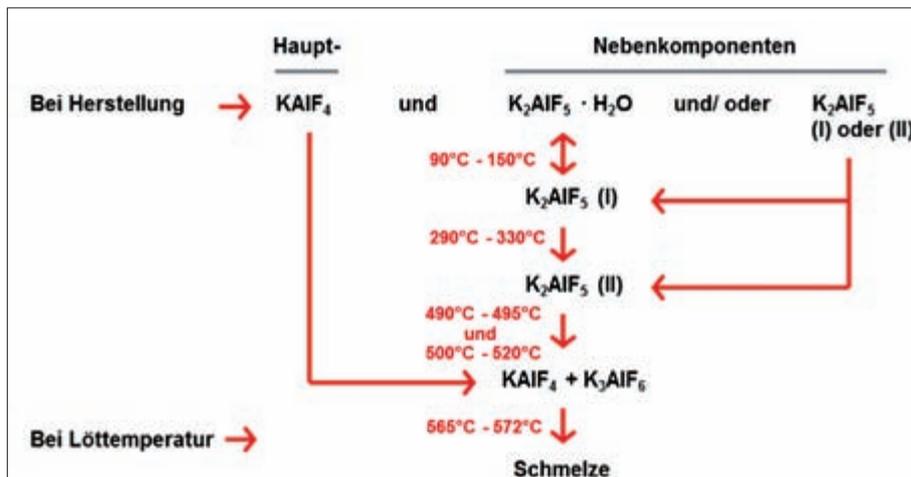


Abb. 2: Kaliumfluoroaluminat als Flussmittel - Transformationen beim Aufheizen (J. Eicher/H. Swidersky, Solvay Fluor GmbH)

LITERATUR

- [1] Wallis B., Bentrup U., Z. anorg. allg. Chem. 589, 1990, 221-227
- [2] Fedotiev P., Timofeff K., Z. anorg. allg. Chem. 206, 1932, 263-266
- [3] Phillips B., Warshaw C. M., Mockrin I., Journal of the American Ceramic Society, 1966, V.49 No. 12, 631-634
- [4] Yamaguchi M., Kawase H., Koyama H. Furukawa Review No. 12, 1993, 145-149
- [5] Field, D. J. und Steward, N. I.: Mechanistic Aspects of the NOCOLOK® Flux Brazing Process, SAE Paper # 870186, Warrendale, PA

Chlor – ein „janusköpfiges“ Element

Chlor (Cl_2) ist das 17. Element des Periodensystems, es gehört neben Fluor, Brom und Iod (sowie Astat) zu den Halogeniden. Sein Atomgewicht, 35,45, resultiert aus dem Auftreten der beiden Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl im Verhältnis von etwa 3:1. Im Normalzustand ist Chlor gasförmig (Siedepunkt: $-34,6^\circ\text{C}$) und mit einer Dichte von 3,2 g/l doppelt so schwer wie Luft. Chlor gehört mit 0,19% zu den häufigeren Elementen der Erdkruste (einschließlich der Ozeane). Für den menschlichen Organismus ist Chlor essentiell, z.B. als HCl in der Magensäure.

Der Eintritt von Chlor ins Reich der Stoffe stand unter dem Zeichen einiger Dispute in der Frühzeit der Chemie als Wissenschaft. Es ging um die Konkurrenz zwischen Phlogiston, einem Baustein, der – so die damalige Lehre – brennbaren Stoffen innewohnt und während der Verbrennung entweicht, und Sauerstoff, einem Bestandteil der Luft, dessen Existenz und Eigenschaften erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts entdeckt wurden. Zu dieser Zeit verblasste auch allmählich der Glaube, dass die materielle Welt aus den Mischungen von nur vier Elementen, Feuer, Wasser Erde und Luft besteht. Damals steckte aber die Vorstellung von den chemischen Elementen – also Stoffen, die nicht aus weiteren Stoffen zusammengesetzt sind, – noch in den Kinderschuhen. Außerdem galt es nach der Entdeckung des Sauerstoffs als abgemacht, dass Säuren diesen enthalten müssen.

Carl Scheele hat Chlorgas 1774 als erster isoliert. Um 1810 konnte Humphrey Davy den Elementcharakter beweisen. Er gab dem grünlichen Gas seinen Namen entsprechend seinem Aussehen, nach dem griechischen „chloros“ – hellgrün. Scheele war der Überzeugung, dass Chlor, hergestellt aus Salzsäure bzw. Muriatic Acid (beides Bezeichnungen für die wässrige Lösung von HCl), ein dephlogistoniertes Produkt der Muriatic Acid sei. Muriatic leitet sich vom lateinischen Wort für Salzsole „muri“ ab; als „Salz“ schlechthin gilt auch heute noch NaCl. Die Lavoisier-Schule, die Sauerstoff als Element vertrat und Phlogiston als Hirngespinnst verwarf, meinte, in Chlor eine Sauerstoffverbindung der Muriatic Acid zu erkennen. Beides erwies sich zwar als falsch, war aber gleichzeitig fruchtbar für den Fortgang der Chemie als Wissenschaft. Dieser Theoriestreit ist dargestellt in dem Buch „An element of controversy – The Life of Chlorine in Science,

Autor:

Dr. Hermann Pütter

Wissenschaftlicher Direktor bei BASF (bis 2005)
Kordinator Chemie und Energie der GDCh
(bis 2014)



Medicine, Technologie and War“. Dort wird auch beschrieben, was Chemiker veranlasst hat, den uns geläufigen Begriff Element einzuführen. Auch bei dieser Konzeptbildung spielt Chlor eine Rolle. Aus Sicht des 21. Jahrhunderts sind die experimentellen und gedanklichen Kraftakte der Akteure, die aus der Alchemie die Naturwissenschaft Chemie entwickelten, nur noch schwer nachvollziehbar, aber – genauer betrachtet – ebenso großartig wie die kopernikanische Wende.

Chlor in der Anwendung

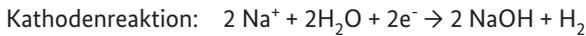
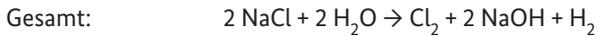
Ebenso spannend ist es zu sehen, wie schnell und pfiffig die damaligen Chemiker das Element Chlor wirtschaftlich nutzbar gemacht haben. Schon früh erkannte man die hohe Reaktivität von Chlor und seinen anorganischen Verbindungen, insbesondere von Salzsäure und Hypochloriten, z.B. Chlorkalk $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (im Gemisch mit CaCl_2 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Während der Brockhaus aus dem Jahre 1837 für Chlor bereits einige Einsatzgebiete, vor allem das Bleichen von Stoffen, und einige Folgeprodukte beschreibt, kennt das Meyersche Lexikon von 1903 schon eine gewaltige Palette von Chlorprodukten aus der chemischen Industrie. Heute ist Chlor eines der wichtigsten Grundprodukte der Chemie weltweit: Allein in Deutschland werden jährlich vier Millionen Tonnen hergestellt. Elektrolysen an 18 Standorten mit einer Gesamtkapazität von 5,1 Mio t Chlor versorgen eine hochkomplexe Folgechemie. Das erzeugte Chlor wird zu einem geringen Anteil für Desinfektionszwecke direkt eingesetzt, der Löwenanteil geht über Zwischenstufen in eine riesige Produktpalette chemischer Erzeugnisse ein, die unseren Alltag bestimmen. Aus dieser gewaltigen Bedeutung entspringt auch eine besondere Verantwortung für die Chemie.

Herstellung von Chlor

Ursprünglich gewann man Chlor durch Umsetzung von Salzsäure mit Braunstein, MnO_2 . Die entstehenden Mangan(II)Salze wurden mit (Luft)sauerstoff wieder zu MnO_2 regeneriert. Das eigentliche Oxidationsmittel war somit Sauerstoff. Heute ist Natriumchlorid (Steinsalz, $NaCl$) die mit Abstand wichtigste Ausgangsbasis für die technische Erzeugung von Chlor. Steinsalz wird meist in riesigen unterirdischen Steinsalzlagerstätten, die es auch in Deutschland gibt, bergmännisch abgebaut. Von dort geht es in die Salzlöserei einer Chloralkalielektrolyseanlage, in der das Salz in Reinstwasser aufgelöst wird. Über diverse Reinigungsstufen wird eine 26 %-ige Sole in die Elektrolysezellen des Zellsaals gepumpt. Die abgereicherte Sole kehrt in die Löserei zurück, wo sie mit weiterem Salz wieder aufkonzentriert wird.

Die Herstellung von Chlor erfolgt elektrochemisch; die Reaktionen der Chloralkalielektrolyse:



Neben Chlor als Wertprodukt entstehen zwei ebenso zentrale Grundchemikalien, Natronlauge ($NaOH$) und Wasserstoff (H_2), unverzichtbare Bausteine in der Wertschöpfungskette der chemischen Industrie. Während der größte Teil des Was-

serstoffs in der Chemie aus anderen Quellen stammt, ist die Chloralkalielektrolyse auch der Hauptlieferant von Natronlauge.

Die drei klassischen Verfahren der Chloralkalielektrolyse, das Amalgamverfahren, das Diaphragmaverfahren und das Membranverfahren, bedienen sich unterschiedlicher Methoden, um Sole und Chlorgas von Natronlauge und Wasserstoff sicher fernzuhalten. Aufgrund seiner hohen Energieeffizienz und guten Handhabbarkeit verdrängt das Membranverfahren derzeit die beiden älteren Verfahren. Herzstück ist eine hochselektive und gleichzeitig sehr stabile Kationenaustauschermembran. Diese hauchdünne, perfluorierte Membran, funktionalisiert mit Sulfonsäure- und Carboxylatgruppen, trennt Anodenraum und Kathodenraum, gestattet den Durchgang von (hydratisierten) Na^+ -Ionen, ist aber undurchlässig für Anionen (OH^- oder Cl^-).

In den Zellen finden bei Stromdichten von einigen tausend Ampere pro m^2 Elektrodenfläche und Zellspannungen von knapp 3 Volt die genannten Reaktionen statt. Aus dem Zellsaal gelangen Chlor, Natronlauge und Wasserstoff in getrennten Strängen in die jeweilige Aufarbeitung. Chlor und Wasserstoff werden getrocknet, Natronlauge auf die erforderliche Konzentration, z.B. 50%, eingestellt. In den Werken der chemischen Industrie sind alle drei Produkte über Rohrleitungen mit den Anlagen verbunden, in denen die Folgechemie stattfindet. Im Gegensatz zu Natronlauge, für die

es in der Regel große Lagertanks gibt, wird Chlor aus Gründen der Sicherheit nur in kleinen Mengen gepuffert.

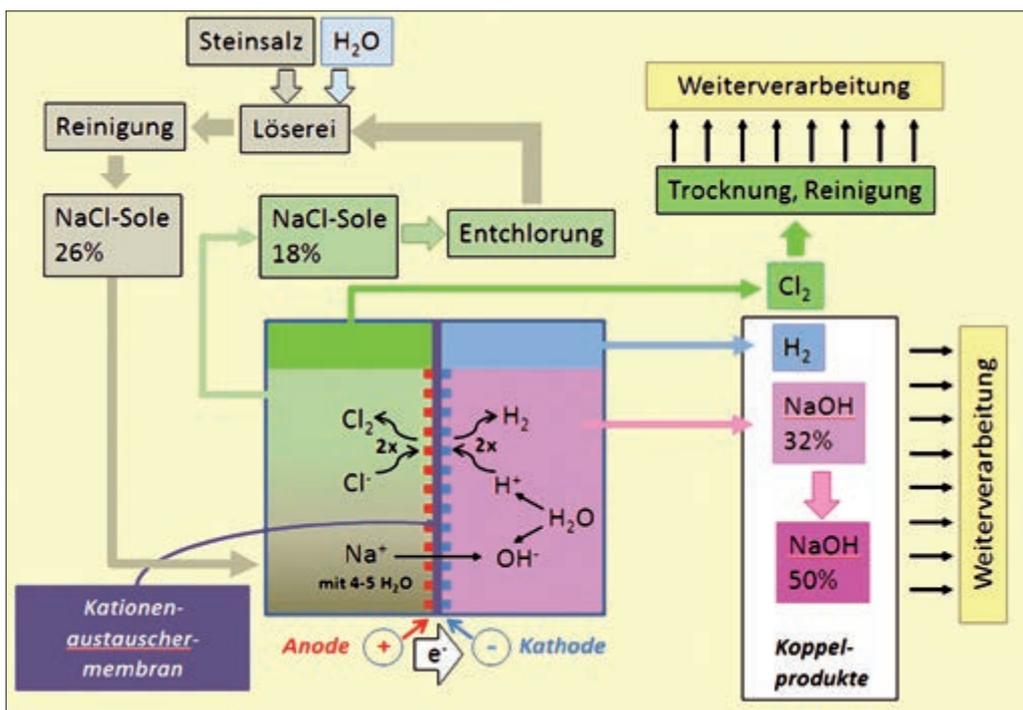


Abb. 1: Schema der Chloralkalielektrolyse nach dem Membranverfahren (H.Pütter)



Abb. 2: Zellenraum einer Membrananlage der BASF in Ludwigshafen (Quelle: BASF).

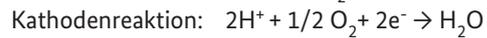
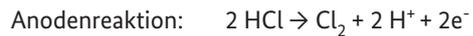
Zunehmend wird Chlor aus einigen Prozessen, bei denen HCl anfällt, durch HCl-Elektrolyse oder durch katalytische Oxidation mit Sauerstoff (Deacon-Prozess) recycelt.

Die Reaktionsgleichungen:



Der Deacon-Prozess nutzte ursprünglich Kupferchlorid als Katalysator. Etliche Varianten dieses Prozesses mit Edelmetallkatalysatoren werden heute großtechnisch ausgeübt.

Die Firma Bayer hat eine elegante Kombination aus Elektrolyse und Oxidation mit Sauerstoff entwickelt:



Der Trick ist der Einsatz einer so genannten Sauerstoffverzehrkatode. Die Reduktion von Sauerstoffgas anstelle der Reduktion von Protonen senkt den Energiebedarf des Prozesses gegenüber dem Stand der Technik um etwa ein Drittel.

Der Chlorstammbaum

Ein ausführlicher Chlorstammbaum, der zeigt, welche Produkte aus Chlor hergestellt werden, ist unter www.worldchlorine.org/wp-content/uploads/2015/10/Chlorine-Tree-2015.pdf zu finden. Ausgehend von Chlor sind 34 Hauptäste dargestellt, die Äste wiederum verzweigen sich hundertfach, wobei in der Graphik aus Platzmangel viele Stoffe zu Produktgruppen zusammengefasst sind. Ein vereinfachter und damit anschaulicher Stammbaum ist beim Verband der chemischen Industrie, VCI und bei Eurochlor zu finden.

Wie zu erkennen ist, steckt Chlor in Pharmazeutika, Pflanzenschutzmitteln, Kunststoffen aller Art,

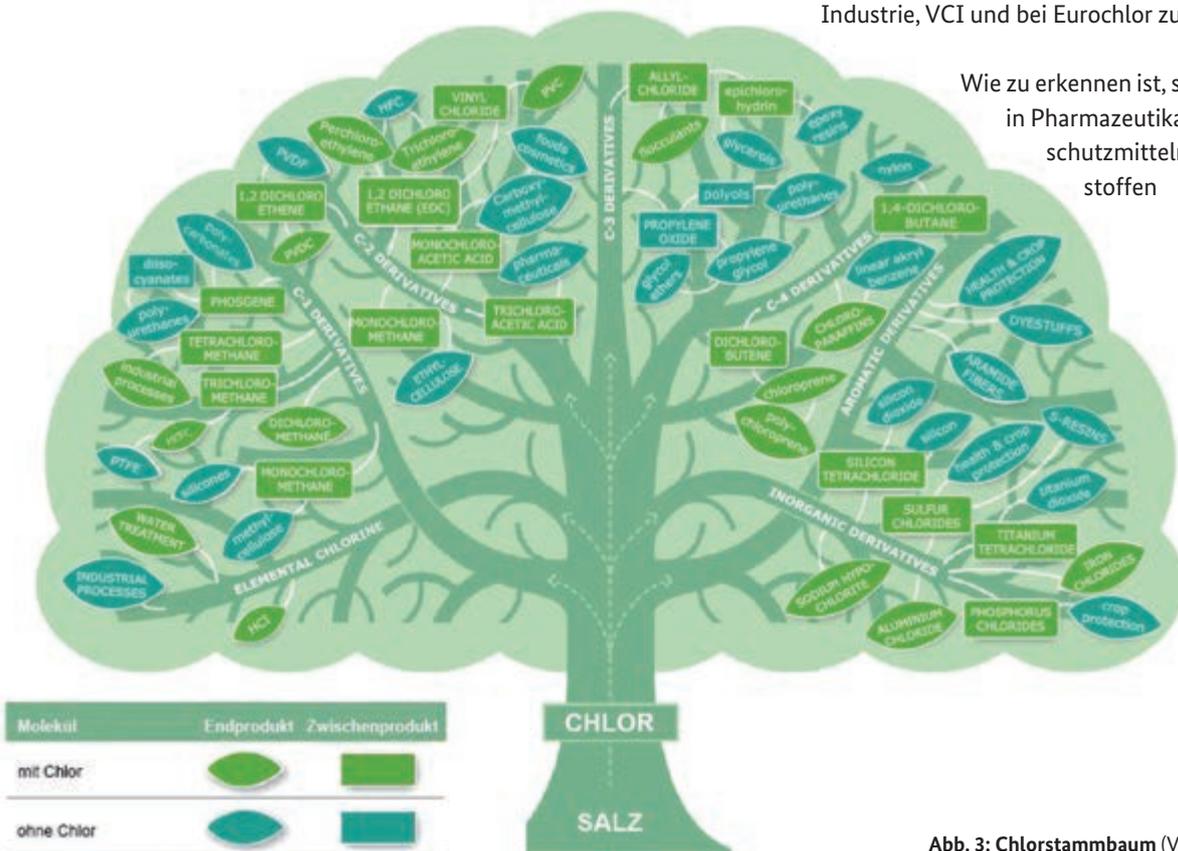


Abb. 3: Chlorstammbaum (VCI, Eurochlor)

funktionalisierter Cellulose, Farben, Lacken, Lösemitteln, Pigmenten oder Kosmetika. Die Bereiche, in denen diese Stoffgruppen zum Einsatz kommen, umfassen das gesamte Spektrum unseres modernen Lebens.

Das World Chlorine Council hat versucht, die riesige Anwendungsbreite in einer Art Anwendungsstammbaum darzustellen. Eine Zusammenfassung findet sich im Kasten unten.

Aus dem Chlorstammbaum und seiner Anwendungsbreite lässt sich die schon angesprochene Problematik ableiten. Obwohl die Mehrheit der Chlorfolgeprodukte kein Chlor mehr enthält, gibt es eine beachtliche Zahl von Produkten

mit Chlor im Molekülgerüst. Dies ist kein grundsätzliches Problem, denn chlorhaltige Produkte sind nicht per se umweltkritisch. Auch die Natur erzeugt in großen Mengen Chlororganika, und das Element Chlor gehört zu den essentiellen Elementen der Biosphäre. Aber einige dieser Stoffe haben eine hohe Stabilität in unserer Umwelt. So werden PVC-Rohre beispielsweise gerade deshalb breit eingesetzt, weil sie mechanisch einigermaßen stabil und chemisch fast unverwüchtlich sind. Gerade diese Stabilität einiger Stoffe ist wegen der Persistenz in ökologischen Systemen eine Achillesferse. Chlororganika waren die ersten Chemieprodukte, bei denen großräumige und kritische Umweltauswirkungen erkannt wurden. Viele Strategien, um diese Auswirkungen

Konsum:

Kommunikation:	IT-Netze, Telefon, PCs, Radio, TV
Freizeit:	Skateboards, Rucksäcke, Fahrräder, Tennisschläger, Anglerbedarf, Fußballer
Kleidung:	Wasserfeste Kleidung, Brillen, Helme, schussichere Westen, Moskitonetze

Strom:

Stromerzeugung:	PV, Windturbinenblätter
Stromverbrauch:	IT-Bereich, Glasfasernetze, Brennstoffzellen

Transport:

Flugzeuge, Züge:	Motoren, Sitze, Griffe, Sicherheitsgurte, Schläuche
Autos, Busse:	Polster, Keilriemen, Stoßstangen, Dichtungsmaterialien, Armaturen

Hygiene:

Im Haushalt:	Reinigungsmittel aller Art, Desinfektionsmittel
Persönliche Hygiene:	Windeln, Zahnpasta, Seifen, Mundhygiene

Wasserbehandlung:

Trinkwasser:	Wasserfilter, Rohre und Schläuche, Wasserbehandlung
Abwasser:	Toilettenhygiene, kommunale Abwasserbehandlung

Wohnen:

Gebäude:	Verbundbauholz, Fenster, Fensterrahmen, Wärme- und Kabelisolierung, Rohre, Wand- und Tapetenfarbe, Dachdeckung, Bodenbeläge
Möbel, Einrichtung:	Lacke, Matratzen, Teppiche, Beleuchtung

Ernährung:

Lebensmittelsicherheit:	Desinfektions- und Spülmittel, Verpackungsfolien/-behälter
Lebensmittelverteilung:	Transportcontainerhygiene, Kühlcontainer
Lebensmittelproduktion:	Düngemittel, Insektizide, Herbizide

Medizin:

Pharmazeutika:	Aspirin, Penicilline, Antibiotika, Antidepressiva, Vitamine, Pilzmittel
Gesundheitsvorsorge:	Prothesen, techn. Praxis- und Krankenhausbedarf, Sensoren

Die wichtigsten Anwendungsgebiete von Chlor und Natronlauge

(H. Pütter, nach <https://chlorine.americanchemistry.com/Free-Resources/Downloadable/Sustainability-Commitments-and-Actions.pdf>, Webseite ist 2019 nicht mehr verfügbar)

frühzeitig zu erkennen und zu vermeiden, wurden daraufhin entwickelt. Chlor steht damit als Paradigma für den Umgang mit den Produkten der technischen Zivilisation schlechthin.

Chlor und Verantwortung

In seinem Buch „Das wilde Leben der Elemente – Eine Kulturgeschichte der Chemie“ präsentiert Hugh Aldersey-Williams Chlor als „ein janusköpfiges Element“. Mit dessen Einsatz im ersten Weltkrieg als Kampfgas belegt er die Gefährlichkeit von Chlor und seinen Verbindungen. Das andere Gesicht von Chlor: Die Behandlung von Trinkwasser mit Chlor hat unzählige Menschen vor Infektionskrankheiten oder gar vor dem Tod bewahrt. Außerdem zeigt der Chlorstammbaum eindrucksvoll, wie unverzichtbar die Chemie des Chlors für jede moderne Gesellschaft ist.

Chlor hat in der Diskussion um die Verantwortung der Chemie für ihre Dienstleistung und Produkte unter dem Stichwort „Chlorchemie“ eine spezielle Rolle gespielt, die auch das Selbstverständnis der Chemie als reflektierte Praxis vorangetrieben hat. Zwei Beispiele:

1) Oft ist die Gefahr, die von Chlorverbindungen ausgeht, nicht offensichtlich. So wurde DDT, Dichlor-Diphenyl-Trichlorethan, zur Schädlingsbekämpfung im großen Stil eingesetzt, da sein Einsatz im Vergleich zu vielen anderen Insektiziden für den Menschen wegen seiner geringen Toxizität unkritisch erschien. Für diese Anwendung hat der Schweizer Chemiker Paul Hermann Müller 1948 den Nobelpreis in Medizin erhalten. DDT war ein effektives Mittel im Kampf gegen die Malaria und hat einer gewaltigen Anzahl von Menschen das Leben gerettet oder sie vor Gesundheitsschäden bewahrt. DDT und anderer chlorierte Kohlenwasserstoffe sind jedoch auch sehr langlebig; so können sie sich in der Nahrungskette anreichern und dort zu Problemen führen. Diese Kehrseite bemerkte man erst mit Verzögerung. Das berühmte Buch von Rachel Carson, „Silent Spring“, aus dem Jahre 1962, ein Meilenstein in der Umweltliteratur, thematisierte dies erstmals für ein breites Publikum. Auch wenn Rachel Carson zunächst auf Widerstand stieß, begannen in der Chemie zwei Entwicklungen: Zum einen wurden besser abbaubare Insektizide entwickelt. Zum anderen verfeinerte die Analytik ihr Instrumentarium derart, dass Umweltanalytik heute in der Lage ist, jede Fährte eines Stoffes, empfindlich wie ein Spürhund, aufzunehmen. Diese Disziplin hat sich zu einem eigenständigen Wissenschaftszweig entwickelt. Die 1990 gegründete GDCh-Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“ belegt dies. Die Entstehung dieses neuen Wissenschaftszweiges löste gleichzeitig einen Denkprozess aus: Es ging – und

geht – um die Fragen: Wo endet unsere Verantwortung? Haben wir Antennen für Probleme am Horizont? Nehmen wir Kritik aus der Gesellschaft ernst und – umgekehrt – werden unsere Bemühungen ernst genommen? Dieser Prozess verlief nicht geradlinig und wurde oft auch durch heftige Kritik von außen angestoßen, aber er hat die gesellschaftliche Rolle der Chemie neu definiert.

2) Auch die Fluorchlorkohlenwasserstoffe, FCKW, galten wegen ihrer Reaktionsträgheit und Ungiftigkeit als besonders sichere Treib- und Kühlmittel. Ihre ozonschädigende Wirkung wurde erst offenbar, als sich schon gewaltige Mengen in der Atmosphäre angesammelt hatten. Immerhin verfügte die Umweltchemie nun über das nötige Instrumentarium, um Gesellschaft und Politik von den Gefahren zügig zu überzeugen. 1987 fand in Kanada eine internationale Konferenz zum Schutze der Ozonschicht statt. Die dort im „Montreal Protokoll“ vereinbarten Gegenmaßnahmen gelten als eines der wenigen Beispiele, in denen wissenschaftliche Erkenntnisse rasch und erfolgreich zu einer internationalen Umweltskooperation geführt haben. Paul Crutzen, Mario J. Molina und Frank S. Rowland erhielten für ihre Erforschung des Ozonlochs im Jahre 1995 den Chemienobelpreis.

Trotz seiner Nützlichkeit steht Chlor wie kaum ein anderes Element für die Zweischneidigkeit menschlicher Technik. Gerade die gewaltige Vielfalt seiner Folgeprodukte zwingt uns Chemiker als Naturwissenschaftler, uns intensiv mit den Folgen unseres Handelns zu befassen. So gilt es, den Spürsinn für versteckte Neben- bzw. Folgeeffekte zu trainieren und wachzuhalten. Zugleich muss die Fähigkeit, Alternativen zu „klassischen“ Pfaden zu entwickeln, fit gehalten werden.

Nicht nur Chlorabkömmlinge, sondern auch etliche andere Stoffgruppen standen oder stehen in der öffentlichen Kritik. Dies führte dazu, dass Chemiker weltweit unter dem Stichwort „Green and Sustainable Chemistry“ eine intensive Bestandsaufnahme ihres Tuns vornahmen und diese ständig weiter führen. Der Umgang mit Chlor und seinen Produkten war ein wichtiger Auslöser dieser Entwicklung.

Brom – eines von zwei flüssigen Elementen



Autoren:

Prof. Dr. Sebastian Riedel

Freie Universität Berlin
Institut für Chemie und Biochemie –
Anorganische Chemie



Dr. Karsten Sonnenberg

Freie Universität Berlin
Institut für Chemie und Biochemie –
Anorganische Chemie



Abb. 1: Elementares Brom unter Standardbedingungen
(Foto: K. Sonnenberg, FU Berlin).

Bromhaltige Verbindungen sind seit sehr langer Zeit bekannt. In der Antike wurde Purpur (6,6'-Dibromindigo) aus Purpurschnecken gewonnen. Die aufwendige Herstellung und stabile Farbe des Purpurs machte es zu einem Statussymbol, das selbst in der Bibel Erwähnung fand [1]. Das Tragen von Kleidern, die mit dem kostbaren Purpur gefärbt wurden, blieb dem Adel und dem Klerus vorbehalten. Diese Anwendung von Brom enthaltenden Verbindungen fand jedoch lange vor der Entdeckung des Elements statt. Denn dieses wurde als Erstes von dem 23-jährigen Franzosen Antoine-Jérôme Balard im Jahr 1826 aus Meerwasser dargestellt. Aufgrund seines Gestankes (griechisch *brómos*) erhielt Brom seinen Namen. Streng genommen war es aber Justus von Liebig, der Brom ein paar Jahre zuvor aus Salzsolen isolieren konnte, es aber für das Interhalogen Iodchlorid hielt. So sagte Liebig über sich selbst: „Seit dieser Zeit hat er keine Theorien mehr aufgestellt, wenn sie nicht durch unzweifelhafte Experimente unterstützt und bestätigt wurden; und ich kann vermelden, dass er daran nicht schlecht getan hat.“

Seine fälschliche Annahme, dass er Iodchlorid isoliert hätte, ist gewissermaßen auch verständlich, da sich dieses Interhalogen wie ein Halogen verhält und dessen physikalisch-chemische Eigenschaften zwischen denen von Chlor und Iod liegen, wo es auch im Periodensystem zu finden ist. Nichtsdestotrotz sind auch Interhalogenverbindungen, die Brom enthalten, bekannt. Brom ist als einziges nicht-metallisches Element unter Standardbedingungen flüssig und besitzt eine rotbraune Farbe (Abb. 1).

Brom kommt auf der Erde nicht elementar vor und wird daher seit seiner Entdeckung aus Salzsolen z. B. in Arkansas oder aus dem Toten Meer gewonnen. Die Konzentration an Bromid im Toten Meer beträgt ca. 5000 ppm und ist somit mehr als 800-fach höher als in der Erdhülle (ca. 6 ppm) [2]. Die Hauptproduzenten von elementarem Brom sind die USA und Israel. Industriell wird die Salzsole z. B. durch Sonneneinstrahlung weiter eingengt, und die darin enthaltenen Bromide werden im Anschluss mit elementarem Chlor zu Brom oxidiert. Das gewonnene Brom wird durch Einleitung von Wasserdampf von seinen Verunreinigungen getrennt, da Brom im Gegensatz zu den anderen Nebenprodukten eine geringere Löslichkeit in Wasser aufweist.

Abbildung 2 zeigt die jährliche Bromproduktion der USA von 1930 bis 2006 [3]. Der enorme Anstieg bis zum Jahr 1980 ging einher mit der gestiegenen Nachfrage für Treibstoffe. Dort wurde 1,2-Dibromethan als Kraftstoffadditiv eingesetzt, um

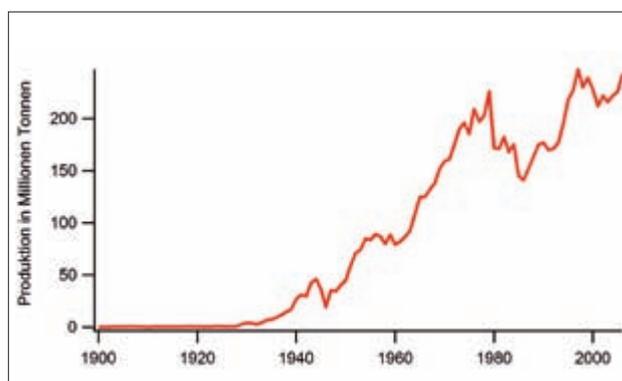


Abb. 2: Jährliche Bromproduktion in den USA (S. Riedel, FU Berlin, unter Verwendung von Daten aus [3]).

eine Abscheidung von elementarem Blei im Motorraum aus den bis dahin bleihaltigen Treibstoffen zu vermeiden. Durch gesetzliche Bestimmungen wurde die Verwendung von bleihaltigen Treibstoffen immer weiter eingegrenzt, was zu einem Einbruch der jährlichen Bromproduktion führte. Erst durch die Erschließung weiterer Anwendungsmöglichkeiten stieg die jährliche Produktion wieder deutlich an.

In den darauffolgenden Jahren entwickelten sich neue Anwendungsgebiete für bromhaltige Verbindungen. Hypobromige Säure wird z.B. als Alternative zur hypochlorigen Säure als Desinfektionsmittel in Schwimmbädern eingesetzt [4]. Die Säure ist ein starkes Oxidationsmittel und deren Salze, die Hypobromite, finden als Bleichmittel Anwendung in der Industrie.

Darüber hinaus waren Organobromverbindungen als Flamm- schutzmittel bis vor einigen Jahren noch von essentieller Bedeutung. In über 90 % der Elektrogeräte sind oder waren bromhaltige Flammenschutzmittel enthalten, um die Entstehung eines Brandes bereits in den Anfängen zu ersticken. Die Einsatzgebiete als Brandschutzmittel sind dabei vielfältig. Ob in Kunststoffen, Textilien, Leiterplatten, Haushaltsgeräten oder in der Wärmedämmung im Bauwesen: Bromhaltige Verbindungen sind fast überall zu finden. Bekannte Beispiele für solche bromhaltigen Flammenschutzmittel sind in Abbildung 3 gezeigt [5]. Seit 2008 ist diese Anwendung von Brom stark rückläufig [2], da die EU [6] und die Industrie selbst einen Aus-

stieg aus den bromhaltigen Flammenschutzmitteln anstreben. Dieser Ausstieg wirkt sich entsprechend auf die weltweite Bromproduktion aus, so dass neue Anwendungsmöglichkeiten intensiv erforscht werden.

Daneben werden bromhaltige Verbindungen auch in der Schädlingsbekämpfung eingesetzt. So benutzt man das giftige, gasförmige Brommethan auf Erdbeerfeldern in Ausnahmefällen noch immer, obwohl seit 2005 die Verwendung von Brommethan durch das Montreal Abkommen untersagt ist [7]. Weitere bromhaltige Pflanzenschutzmittel sind Chlorfenapyr oder Bromuconazol, welches als Fungizid zugelassen ist.

Dass bromhaltige Verbindungen nicht immer giftig sein müssen, zeigt sich in der Medizin [2]. Als schleimlösendes Hustenmittel werden beispielsweise Bromhexin oder Ambroxol eingesetzt. Als Narkosemittel kommt Halothan zum Einsatz, eine Verbindung, die gleich drei Halogene enthält: Fluor, Chlor und Brom (Abb. 3).

Nicht nur bromhaltige Verbindungen finden vielfache Anwendung. Auch elementares Brom wird in der Industrie eingesetzt, z. B. in der Zink-Brom-Batterie, siehe Kasten. Die Komplexierung des Broms in der Zink-Brom-Batterie ist auf die Bildung von Polybromiden zurückzuführen. Deren systematische Untersuchung ist Gegenstand aktueller Forschung. Gerade in den letzten Jahren ist es gelungen durch neue Synthesestrategien zahlreiche neuartige Polybromide wie z. B. die

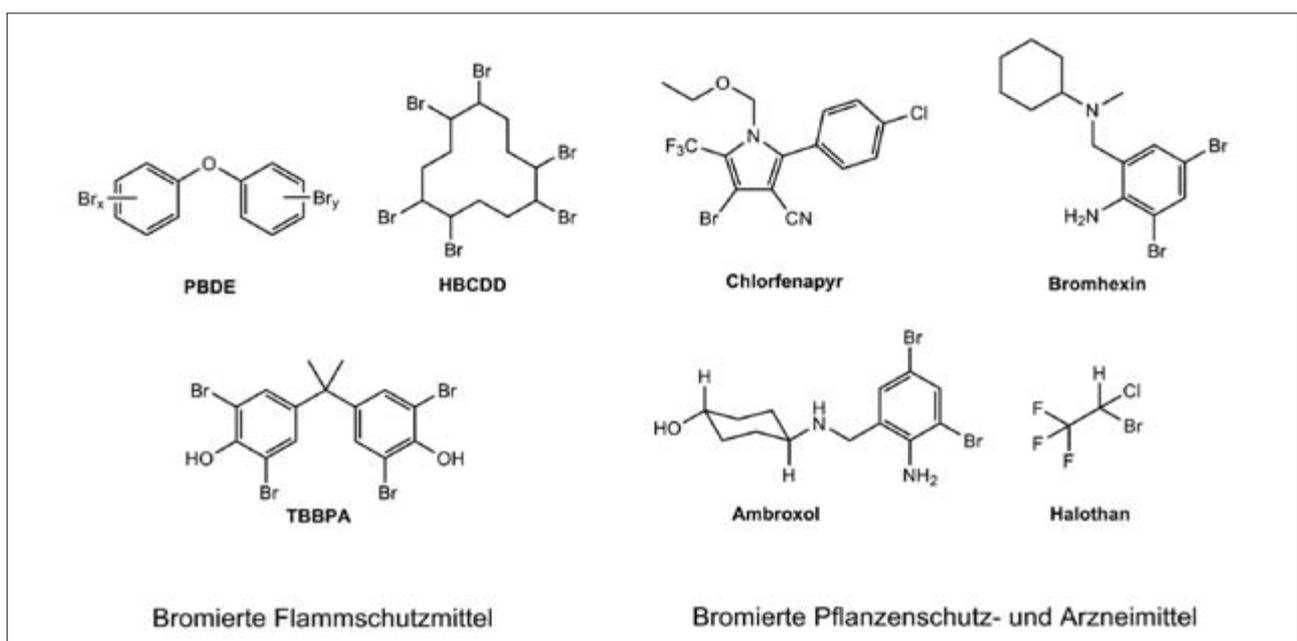


Abb. 3: Abbildung 3 Bromhaltige Flammenschutzmittel (S. Riedel, FU Berlin).

Monoanionen $[\text{Br}_7]^-$ [9], $[\text{Br}_9]^-$ [10], $[\text{Br}_{11}]^-$ [11] oder das Dianion $[\text{Br}_{20}]^{2-}$ [12] mit sehr interessanten Eigenschaften darzustellen und näher zu charakterisieren. So zeigen diese z. B. extrem hohe Leitfähigkeiten oder können als Bromierungsreagenzien eingesetzt werden [13].

Seit der Entdeckung von Brom sind inzwischen fast zwei Jahrhunderte vergangen, doch noch immer erschließen sich neue Anwendungsmöglichkeiten, so dass Brom und bromhaltige Verbindungen in unserem Alltag omnipräsent sind und weiterhin sein werden.

Infokasten: Zink-Brom-Batterie

Die sekundäre Batterie kann hier als Redox-Flow-Batterie (RFB) betrieben werden. Die Besonderheit der RFBs besteht darin, dass die gespeicherte Energie nicht von der Zellgröße abhängt, sondern durch die Größe der Elektrolyttanks bestimmt wird. Außerdem sind Energiedichte (Elektrolyt) und Leistungsdichte (Elektrodenfläche) unabhängig voneinander skalierbar. Der Aufbau einer RFB ist schematisch in Abb. 4 dargestellt.

Es gibt zwei Tanks, die mit den Elektrolyten für die positive und negative Halbzelle gefüllt sind. Eine Pumpe sorgt für den Transport zu den Halbzellen, die wiederum durch eine Membran getrennt sind. Die Elektroden der Halbzellen bestehen im Falle der Zink-Brom-Batterie beide aus Kohlenstoffmaterialien. Der Anolyt besteht aus einer wässrigen Zinklösung aus der elementares Zink abgeschieden wird. Der Katholyt hingegen besteht aus einer Lösung aus organischen Ammoniumsalzen oder Aminen, die das bei der Oxidation von Bromid entstehende Brom komplexieren und somit den Dampfdruck verringern. Die erhöhte Leitfähigkeit resultiert in einem erniedrigten Zellwiderstand. Die Spannung solcher RFBs beträgt etwa 1,8 V [8].

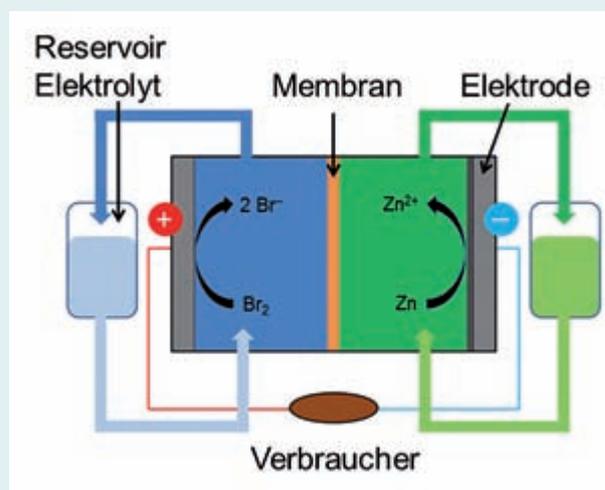


Abb. 4: Schematische Darstellung einer Redox-Flow-Batterie nach [8] (Graphik S. Riedel, FU Berlin).

LITERATUR

- [1] Bibel, Buch Ezechiel 27:7.
- [2] M. Bertau, *Industrielle Anorganische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2013.
- [3] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/> [Zugriff: 25.07.2016].
- [4] S. J. Judd, J. A. Jeffrey, *Water Res.* **1995**, 29, 1203.
- [5] <https://www.efsa.europa.eu/de/topics/topic/bfr> [Zugriff: 25.07.2016].
- [6] Richtlinien 2003/11EG und 2002/95/EG.
- [7] N. Jones, *Nature* **2009**.
- [8] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9776; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 9912.
- [9] X. Chen, M. A. Rickard, J. W. Hull, C. Zheng, A. Leugers, P. Simoncic, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8684.
- [10] H. Haller, M. Ellwanger, A. Higel, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11528; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11732.
- [11] H. Haller, J. Schröder, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4937; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5037.
- [12] M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4970; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5073.
- [13] H. Haller, S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 1281.

Iod – Das Veilchenfarbene

Name und Entdeckung

Iod bzw. Iodid wird weltweit (wenn auch unbewusst in Form von Seetang oder Tierschilddrüsen) seit über 4000 Jahren zur Kropfbehandlung eingesetzt. Erstmals isoliert wurde das Element erst 1811 von Bernard Courtois als Nebenprodukt bei der Seifenherstellung aus der Asche von Seetang [1]. Zu Courtois großem Ärger zeigten seine Seifensiedekessel starke Korrosionserscheinungen. Bei der Behandlung der Kessel mit Schwefelsäure stieg ein violetter Dampf auf, der in Form von dunklen, glänzenden Kristallen kondensierte (Abb. 1). Da sein Beruf ihm zu wenig Zeit ließ, übergab Courtois seine Arbeiten dem Chemiker Nicolas Clément, der 1813 einen Bericht über die Substanz mit Courtois als Co-Autor veröffentlichte [2]. Das Vorliegen eines chemischen Elements sowie die Analogie zu Chlor erkannte jedoch erst Joseph Louis Gay-Lussac 1814. Er gab dem Iod auch seinen Namen, der sich vom charakteristischen violetten Dampf ableitet („Ioeides“: griech. für veilchenfarben, violett, Abb. 1).

Vorkommen und Eigenschaften

Iod ist (abgesehen von Astat) das seltenste Halogen. Es kommt jedoch in geringen Konzentrationen weit verbreitet in Böden, Gesteinen und Gewässern vor, z. B. als Natriumiodat (NaIO_3) oder Lautarit ($\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$) im Chilesalpeter



Abb. 1: Sublimation von Iod: veilchenfarbener Dampf und Iod-Kristalle (aus Seilnachts Periodensystem, www.seilnacht.com).

Autoren:

Dr. Christiane Feldmann-Leben
Chemieübersetzerdienst



Prof. Dr. Claus Feldmann
Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)



oder als Iodid in Solen oder im Meerwasser, wo es von Algen aufgenommen wird. Natürliches Iod besteht zu 100 % aus dem Isotop ^{127}I . Radioaktive Isotope entstehen z. B. durch Kernspaltung und stellen bei Reaktorunfällen eine Gesundheitsgefahr dar, da sie sich in der Schilddrüse anreichern können. Dies lässt sich andererseits auch nutzen: die Isotope ^{131}I ($t_{1/2} = 8,0 \text{ d}$) und ^{123}I ($t_{1/2} = 13,2 \text{ h}$) werden als Radiopharmaka in der Schilddrüsenthherapie eingesetzt. Iod ist bei Raumtemperatur ein grauschwarzer, metallisch glänzender und halbleitender Feststoff mit einer Dichte von $4,93 \text{ g/cm}^3$. Flüssiges Iod (Schmelzpunkt $113,6^\circ\text{C}$) ist braun und elektrisch leitfähig. Am Siedepunkt ($184,2^\circ\text{C}$) geht es in einen aus I_2 -Molekülen bestehenden, violetten (veilchenfarbenen) Dampf über (Abb. 1). Allerdings beginnt Iod bereits bei Raumtemperatur zu sublimieren, sodass das Schmelzen unter schneller Temperaturerhöhung erfolgen muss.

Medizinisches

Struma, besser bekannt als Kropf, ist eine tastbare und mitunter sichtbare Vergrößerung der Schilddrüse, die häufig durch Iodmangel ausgelöst wird (Abb. 2). Die Schilddrüse produziert mithilfe von Natriumiodid das Hormon Thyroxin (T_4), welches an zwei über Sauerstoff verbrückten Phenolringen je zwei Iodatome enthält. Mithilfe eines Selenoenzyms wird daraus Triiodthyronin (T_3), das wirksamste Hormon der Schilddrüse. Beide haben vielfältige Funktionen (z. B. im Nieren-, Nerven- und kardiovaskulären System), kontrollieren den Kohlenhydrat-, Fett- und Proteinstoffwechsel und wirken sich auf die neuronale Entwicklung aus. Iodmangel führt zur verminderten Bildung dieser Schlüsselhormone und damit

auch zu zahlreichen gesundheitlichen Beeinträchtigungen, z. B. Entwicklungsstörungen bei Kindern, Leistungsminde- rung, Übergewicht und Müdigkeit bis hin zu Depressionen bei Erwachsenen. Zur Behandlung eines Iodmangels stehen erprobte Medikamente zur Verfügung, die mit zu den am häufigsten verordneten Medikamenten überhaupt gehören. Problematisch ist aber auch eine Überproduktion von T4, die z. B. bei bestimmten Schilddrüsentumoren, aber auch erblich bedingt auftreten kann und zu schweren Herz-Kreislauf-Stö- rungen, Stoffwechselstörungen, Muskelschwund, Osteopo- rose und Müdigkeit führen kann [3,4].

Iod wird weiterhin seit über 150 Jahren als Iodtinktur (7 %-ige Lösung mit 3 % KI in Ethanol) oder heute als hautverträ- glicheres Povidon-Iod (PVPI) zur Wunddesinfektion verwendet. PVPI ist ein Poly(1-(2-oxo-1-pyrrolidinyl)ethylen)iod-Kom- plex, wobei Iod in Form des Triiodidanions I_3^- vorliegt. Kürz- lich wurde sogar über eine Bandage aus mit PVPI-beschich- teten Kohlenstoff-Nanoröhren für die Wundversorgung berichtet [5]. Die desinfizierende bzw. mikrobiozide Wirkung geht von elementarem Iod aus, dessen Oxidationskraft die Proteine der Mikroorganismen denaturiert.



Abb. 2: Dame mit Kropf (aus: M. Anke, W. Arnhold, *Biol.luZ*, 2008, 6, 400–406)

Iod in der Analytischen Chemie

Durch die große Zahl stabiler Oxidationsstufen ist Iod für Redox titrationen in der Analytischen Chemie von genereller

Bedeutung. Hier stellt die Iodometrie die bedeutendste nass- chemische Analysenmethode zur quantitativen Bestimmung reduzierender und oxidierender Analyte dar [6]. Sie beruht auf der Gleichgewichtsreaktion von Iodid-Ionen und elementa- rem Iod ($2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$). Mittels Iodometrie können sowohl auf I^- oxidierend wirkende Analyte (z. B. Cu^{2+} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , Cl_2 , ClO^- , ClO_3^-) als auch auf I_2 reduzierend wirkende Ana- lyte (z. B. $S_2O_3^{2-}$, Sn^{2+} , H_2S , HCN) bestimmt werden. Die in- tensiv blaue Farbe des Iod-Stärke-Komplexes erlaubt zudem eine einfache Erkennung des Äquivalenzpunktes. Weiterhin wird die Iodometrie zur Bestimmung der Anzahl an Doppel- bindungen (sogenannte Iodzahl) in langkettigen Alkenen und ungesättigten Fettsäuren verwendet. Iodometrisch be- stimmt werden kann auch der Oxidationszustand von Hoch- temperatursupraleitern wie $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, für deren Supralei- tung die Anwesenheit geringer Mengen an Cu^{3+} essentiell ist [6]. Neben der Iodometrie werden die Redox eigenschaften des Iods auch in weiteren analytischen Verfahren genutzt. So dient in der Iodatometrie die Oxidationskraft von IO_3^- -Ionen zur quantitativen Bestimmung oxidierbarer Analyte.

Chemie des Iods

Das schwere Iod mit seiner mittleren Elektronegativität (2,2) bietet unter den Halogenen die größte Spielwiese für chemi- sche Verbindungen. Dies kommt schon durch die Fülle und ähnliche Stabilität der Oxidationsstufen (-I bis +VII) zum Ausdruck. Als einziges Halogen liegt Iod in der Natur nicht nur in Oxidationsstufe -I (I^-), sondern auch elementar ($I_2^{\pm 0}$) oder als IO_3^- (z. B. im Chilesalpeter) mit Oxidationsstufe +V vor. Iod bildet mit IF_7 das einzige Interhalogen der Oxi- dationsstufe +VII; I_2O_5 stellt das stabilste Halogenoxid dar und zerfällt erst über 275 °C in die Elemente. Neben dem diatomaren Element zeigt Iod insgesamt eine ausgeprägte Tendenz zu Element-Element-Bindungen sowohl in Polyka- tionen (z. B. I_4^{2+} , I_5^+ , I_{15}^{3+}) als auch in Polyanionen (z. B. I_3^- , I_7^- , I_{29}^-). Gerade Polyhalogenide erleben aktuell eine Renais- sance durch Synthese in Ionischen Flüssigkeiten (d.h. Salzen mit Schmelzpunkten $\leq 100^\circ C$) als Lösungsmitteln [7]. Erst in diesem Jahr wurden zudem unendliche Polyiodidketten, wie sie für den Iod-Stärke-Komplex schon lange postuliert wer- den, erstmals strukturell nachgewiesen [8].

Neben den klassischen Anwendungen von Iod zur Desin- fektion, als Transportmittel zur Aufreinigung von Titan im van-Arkel-de-Boer-Verfahren oder der Nutzung von Metall- iodiden wie $CsI:Tl$ als Röntgenleuchtstoff, ist der Einsatz von Methylammoniumbleiiodid ($[CH_3NH_3]PbI_3$) als Lichtabsor- ber in Solarzellen für die Chemie des Iods bemerkenswert. Obwohl bereits 1978 entdeckt, hat sich die Verbindung erst

in den letzten fünf Jahren als echter Glücksfall herausgestellt. $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{PbI}_3$ ist ein direkter Halbleiter mit nahezu optimalem Bandabstand (1,55 eV), zeigt ungewöhnlich effiziente Ladungsträgergenerierung unter Lichtabsorption und

kann in Lösung (z. B. Dimethylformamid) prozessiert werden (Abb. 3). Schneller als bei jedem anderen Halbleiter zuvor konnten Solarzellen mit Wirkungsgraden von 20-25 % realisiert werden [9].

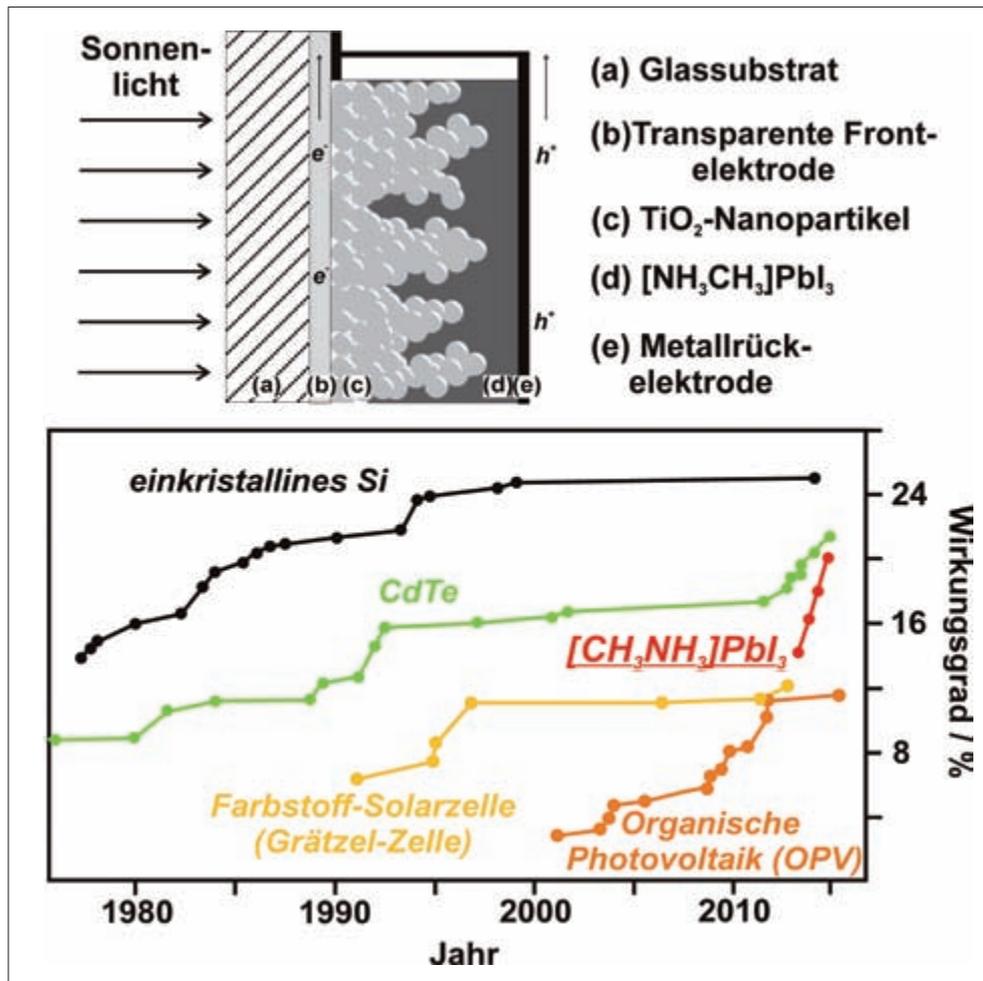


Abb. 3: Vereinfachter Aufbau einer Perowskit-Solarzelle (oben) und Wirkungsgrad von Solarzellen im Vergleich (unten; National Renewable Energy Laboratory/NREL, Golden, Colorado). (Graphik: Claus Feldmann, KIT)

LITERATUR

- [1] P. A. Swain, *Bull. Hist. Chem.* **2005**, *24*, 103–111.
- [2] B. Courtois, N. Clément, C. B. Desormes, *Annal. Chim.* **1813**, *88*, 304–310.
- [3] G. Thews, E. Mutschler, P. Vaupel, *Anatomie Physiologie Pathophysiologie des Menschen*, 5. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1999.
- [4] S. Mondal, K. Raja, U. Schweizer, G. Mugesh, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7734–7759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *54*, 12856–12858.
- [5] T. J. Simmons, S.-H. Lee, T.-J. Park, D. P. Hashim, P. M. Ajayan, R. J. Linhardt, *Carbon* **2009**, *47*, 1561–1564.
- [6] D. C. Harris, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, 8. Aufl., Springer, Berlin 2014.
- [7] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11244–11255; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11050–11060.
- [8] S. Madhu, H. A. Evans, V. V. T. Doan-Nguyen, J. G. Labram, G. Wu, M. L. Chabynyc, R. Seshadri, F. Wudl, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8264–8167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8032–8035.
- [9] M. Grätzel, *Nature Mater.* **2014**, *13*, 838–842.

2 He Helium	10 Ne Neon	18 Ar Argon	36 Kr Krypton	54 Xe Xenon	86 Rn Radon
--------------------------	-------------------------	--------------------------	----------------------------	--------------------------	--------------------------

Xenon und weitere Edelgase – die fehlenden Bausteine im Periodensystem



Autor:
Prof. Dr. Konrad Seppelt
Institut für Chemie und Biochemie
Freie Universität Berlin

1895 wurde Argon in der Luft nachgewiesen, die Entdeckung der anderen Edelgase Helium, Neon, Krypton, Xenon und des radioaktiven Radon erfolgte kurz darauf. Damit hatte das Periodensystem der Elemente seine perfekte Form erhalten, da die unreaktiven Edelgase die extrem elektropositiven Alkalimetalle von den extrem elektronegativen Halogenen trennen. Die Vorkommen der Edelgase sind außer beim Radon auch bei Helium und Argon das Ergebnis fortlaufender, radioaktiver Zerfallsprozesse: Helium ist das Produkt der alpha-Radioaktivität der drei natürlichen Zerfallsreihen, hat sich im Erdmantel angereichert und findet sich damit im Erdgas. Argon entsteht aus $^{40}\text{Kalium}$ durch K-Einfang und findet sich damit so viel mehr in der Atmosphäre als die anderen Edelgase.

Immer wieder tauchte die Frage auf, ob die Edelgase wirklich gänzlich unreaktiv seien. Aber die Geburt der Edelgasverbindungen war schwierig. Um im Bild zu bleiben, hat es zunächst

mehrere Fehlgeburten gegeben. Bereits 1933 waren *D. M. Jost* und *A.K. Kaye* ganz nahe dran, weil sie die Reaktion von Xenon mit elementarem Fluor probierten. Eigentlich hätte das klappen müssen, der Grund für den Fehlschlag ist bis heute unklar. *Linus Pauling* hat Jahrzehnte lang daran festgehalten, dass es Edelgasverbindungen geben müsse, z. B. ArO_4 (vergl. ClO_4^-). Erst 1961 gab er die Hoffnung auf. Aber nur ein Jahr später gelang *Neil Bartlett* die Reaktion von Xenon mit Platinhexafluorid [1]. Auch dies war kein glückliches Kind, denn bis heute ist die genaue Natur des primären Produkts $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_n$ nicht bekannt, auch der Reaktionsmechanismus blieb bis heute unklar. Aber es war der Startschuss, nur wenig später publizierte *Rudolf Hoppe* das XeF_2 , XeF_4 folgte bald darauf, hergestellt in den Argonne National Laboratories (USA).

Nach mehr als einem halben Jahrhundert stellt sich die Edelgaschemie so dar: Bis auf XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 und XeO_6^{4-} sind alle anderen Edelgasverbindungen instabil. Die Herausforderung war und ist, neue Verbindungen unter Tieftemperaturbedingungen, fast immer in fluorresistenten Gefäßen unter Ausschluss von Feuchtigkeit herzustellen. Zunächst war die Edelgaschemie eine reine Hauptgruppenchemie. Xenon bindet außer an Fluor an Sauerstoff und verschiedene Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffliganden. Die Mehrheit dieser Verbindungen leitet sich vom zweiwertigen Xenon ab, vier-, sechs- und achtwertige Xenonverbindungen sind, in dieser Reihenfolge, seltener. Oft sind die zu Grunde liegenden Reaktionen nukleophile Substitutionen an den wenigen binären Startverbindungen. Fortschritte auf diesem Gebiet setzt die Synthese und Handhabung immer empfindlicherer Verbindungen unter zunehmend extremen Bedingungen voraus. Die jüngste Verbindung dieser Art enthält das Kation Xe-O-Xe^{2+} [2]. Die Edelgaschemie ist fast ausschließlich eine Xenonchemie. Die einzige binäre Verbindung des Krypton ist KrF_2 . $\text{Kr}(\text{OTeF}_5)_2$ ist nachgewiesen worden, konnte aber nicht isoliert werden. Das Kation KrF^+ bindet in Salzen auch an stickstoffhaltige Gruppen. Überhaupt nur in Matrix unterhalb 30 K

Tabelle 1: Die Edelgase, Namensgebung, das Jahr ihrer Entdeckung, Häufigkeit in Luft, Siedepunkt und vorwiegende Verwendung

Edelgas	Jahr der Entdeckung	Häufigkeit in Luft	Siedepunkt	Vorwiegende Verwendung
Helium (griech.) Sonne	1895	$5 \cdot 10^{-4}$ Vol%	-269 °C	Tieftemperaturtechnik
Neon (griech.) Das Neue	1898	$2 \cdot 10^{-3}$	-246	Entladungsröhren
Argon (griech.) Das Träge	1894	0.93	-186	Inertes Schutzgas
Krypton (griech.) Das Verborgene	1898	10^{-4}	-153	Wärmeisolierung
Xenon (griech.) Das Fremde	1898	10^{-5}	-108	Wärmeisolierung
Radon (lat., griech.) Das Strahlende	1900	10^{-18}	-62	alpha-Strahler

konnte ein HArF nachgewiesen werden. Die Chemie des Radon ist wegen seiner kurzen Halbwertszeit (längstlebige Isotop: ^{222}Rn 3.8 Tage) weitgehend unbekannt. Helium und Neon bilden offenbar überhaupt keine Verbindungen.

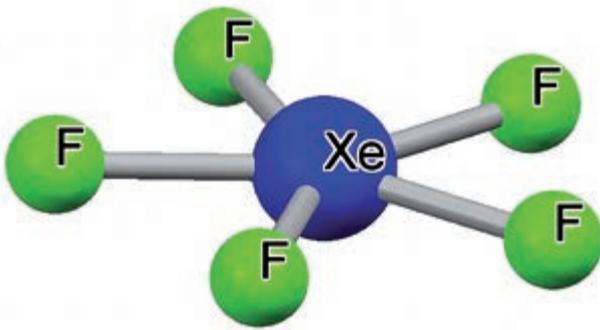


Abb. 1: Das Anion XeF_5^- in der Verbindung $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{XeF}_5^-$, ein Derivat des XeF_4 , hat die in der Chemie seltene Form eines regelmäßigen Fünfecks. (G. Schrobilgen, FU Berlin, nach [2])

Fast alle dieser Verbindungen sind strukturell einfach zu beschreiben, sie gehorchen den Regeln des VSEPR-Modells: z.B. sind XeF_2 und seine Derivate linear aufgebaut, XeF_4 und seine Derivate sind quadratisch, XeO_4 dagegen tetraedisch aufgebaut. Eine berühmte Ausnahme ist die Struktur des XeF_6 . Nach dem obengenannten Modell sollte dieses nicht oktaedrisch sein. Nach Dutzenden von Untersuchungen, experimentellen wie theoretischen, wird es am besten als ein geringfügig dynamisch verzerrtes Oktaedermolekül beschrieben. In kondensierter Phase assoziiert es vorwiegend zu einem Tetramer, auch Trimere und Oktamere sind nachgewiesen worden.

Die Suche nach Xenonverbindungen in anderen Bindungszuständen war lange Zeit wenig erfolgreich, allerdings gab es frühzeitig schon Hinweise: Bei Reduktion von XeF_2 in SbF_5/HF -Lösung, in der es als XeF^+ vorliegt, entsteht eine grüne Lösung, in der richtigerweise das Xe-Xe^+ Kation vermutet wurde, wie es Jahrzehnte später durch die Kristallstrukturanalyse des $\text{Xe}_2^+ \text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$ bewiesen werden konnte, mit einer sehr langen Bindung (308 pm) zwischen den Xenonatomen. Unter höherem Xenondruck bei Raumtemperatur bildet sich in Lösung sogar ein blaues, linear aufgebautes Xe_4^+ Kation. Allerdings sind in diesem Fall die Xe-Xe Bindungen als noch schwächer anzunehmen [3].

Auch die Idee, Xenon als Ligand in Übergangsmetallkomplexen zu binden, stand schon länger zur Diskussion. Spektroskopische Hinweise gab es bereits. Doch war es eine Überraschung, als Xenonkomplexe in ein-, zwei- und dreiwertigen

Goldverbindungen mit erstaunlicher Stabilität isoliert werden konnten, bis hin zu AuXe_4^{2+} [4]. Auch ein HgXe^{2+} -Ion konnte isoliert werden. Diese wenigen Xenonkomplexe sind die einzigen geblieben. Die Frage, warum dies so ist, ist bis heute nicht beantwortet worden. Nach qualitativen Überlegungen und Rechnungen sollte es eigentlich weitere geben, wenn die Metallatome kationisch vorliegen, und es sich wegen des relativistischen Effektes, der die Bindung zwischen Xenon und Metallatom offenbar verstärkt, vornehmlich um schwere Übergangsmetalle als Bindungspartner handelt.

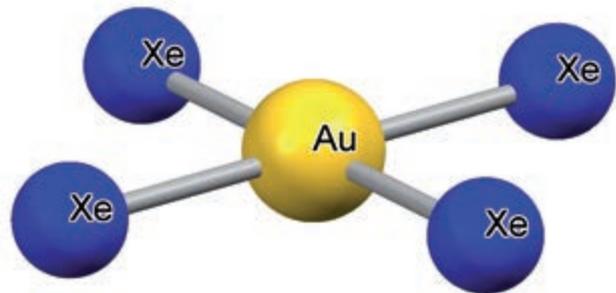


Abb. 2: Das Kation AuXe_4^{2+} in der Verbindung $\text{AuXe}_4^{2+} (\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)_2$. (Konrad Seppelt, FU Berlin)

Die Zahl aller Edelgasverbindungen dürfte in der Größenordnung von Hundert liegen. Allein das zeigt die Sonderstellung der Edelgaschemie. Von jedem anderen Hauptgruppenelement gibt es viele Tausend Verbindungen.

Eine offene Frage ist, warum eigentlich die einfachste Xenonverbindung, nämlich Salze mit dem Kation XeH^+ , nicht isoliert werden konnte, wengleich es in der Gasphase nachgewiesen werden kann. Offenbar reicht die Stärke der gegenwärtigen zur Verfügung stehenden Protonensäuren nicht aus. Immerhin konnte gezeigt werden, dass in der stärksten bekannten Säure HF/SbF_5 der H_2/D_2 Isotopenaustausch durch Xenon gehemmt wird, d.h. dass Xenon hierbei als Base fungiert [5].

Xenon ist ein sehr seltenes Element, es kommt in der Atmosphäre nur zu 10^{-5} % vor. Die gleichfalls geringe Häufigkeit von Helium ($5 \cdot 10^{-4}$) in der Atmosphäre ist die Folge seines geringen Atomgewichtes, so dass es laufend in den Welt- raum entweicht. Dies aber kann nicht die Erklärung für die geringe Häufigkeit des Xenons sein, die nach den Theorien der stellaren Kernfusion ca. zehnmals größer sein sollte. Eine interessante Hypothese ist, dass Xenon unter hohem Druck im Erdmantel in den Silikaten chemisch gebunden sein könnte. Nicht nur die Tatsache als solche, sondern auch die Frage, in welcher Form das Xenon gebunden sein könnte, ist

rein spekulativ [6]. Andererseits ist die chemische Nutzung der seltenen und damit teuren Edelgase Xenon und Krypton nicht bedrohlich, da jede ihrer Verbindungen letztlich wieder zu den Elementen zerfällt und damit in die Atmosphäre zurückgeführt wird.

LITERATUR

- [1] N. Bartlett, *Proceedings Chem. Soc., London* **1962**, 218.
- [2] J. R. DeBackere, M. R. Bortolus, G. J. Schrobilgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11917.
- [3] S. Seidel, K. Seppelt, C. van Wullen, S. X. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6717.
- [4] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, 290, 117.
- [5] G.A. Olah, J. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3582.
- [6] C. Sanloup, B.C. Schmidt, E.M. Chamorro Perez, A. Jambon, E. Gregoryanz, M. Mohamed Mezouar, *Science* **2005**, 310, 1174; D. S. Brock, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6265.

Yttrium – kaum bekannt, aber viel genutzt

Historisches

Yttrium wurde erstmals von Johan Gadolin gegen Ende des 18. Jahrhunderts als Gemisch in einem Mineral gefunden. Dieses Gemisch, das man heute als Yttererden bezeichnet, enthält die Oxide der Seltenerdmetalle Yttrium, Scandium und der kleineren Lanthanoide Europium bis Lutetium. Die Benennung erfolgte nach dem Fundort nahe der schwedischen Stadt Ytterby. Bemerkenswert ist, dass vier Elemente, die in diesem Mineral enthalten sind, nach dem Ort Ytterby benannt wurden. Es handelt sich hierbei um Yttrium (Y), Erbium (Er), Terbium (Tb) und Ytterbium (Yb). Die schwierige Abtrennung der Seltenerden führte dazu, dass es Carl G. Mosander erst 1843 gelang, Yttriumoxid in reiner Form zu isolieren. Zuvor konnte Friedrich Wöhler bereits 1828 das Element als Metall, allerdings in verunreinigter Form, isolieren. Ähnlich bemerkenswert wie der Name Yttrium ist auch die Bezeichnung der Elementgruppe der Seltenerden, denen Yttrium angehört. Die Elemente kommen deutlich häufiger vor, als es der Name vermuten lässt. So ist Yttrium mit 31 ppm in der Erdkruste häufiger als z.B. Jod (0.14 ppm) oder Zinn (2.2 ppm). Der Name „Seltene Erden“ beruht auf der Tatsache, dass ursprünglich nur vereinzelte Lagerstätten für Seltenerd-Mineralien bekannt waren [1].

Yttrium ist ein Element, das nur wenige kennen, aber fast alle von uns verwenden. Die vertrauteste Anwendung von Yttriumverbindungen im Alltag sind Leuchtstoffe. Yttrium, das in seinen Verbindungen fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +3 vorkommt, dient als geschlossenschaliges Ion selbst nicht als Leuchtstoff. Es bildet jedoch sogenannte anorganische Wirtsmaterialien für Leuchtstoffe. Dies sind Festkörperverbindungen, die mit anderen Elementen dotiert sind. Die so



Abb. 1: Metallisches Yttrium
(Foto: Peter W. Roesky, Esther S. Rösch, KIT, IWWT)

Autoren:
Peter W. Roesky
Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)



Esther S. Rösch
Fakultät für Technik
Duale Hochschule Baden-Württemberg
(DHBW) Karlsruhe



erhaltenen Leuchtstoffe können Energie, die z.B. in Form von UV Strahlung oder einem Elektronenstrahl zugeführt wurde, in sichtbares Licht umwandeln. Eine ältere Anwendung findet man in der klassischen Bildröhre von Farbfernsehern, in der die Elemente Europium und Terbium für die Erzeugung der Farbe verwendet wurden. So besteht der rote Leuchtpunkt in der Regel aus Eu^{3+} , das in das Wirtsmaterial Y_2O_3 dotiert wurde. Eine modernere Anwendung sind Energiesparlampen und LEDs. In Energiesparlampen erzeugt Eu^{3+} -dotiertes Y_2O_3 den roten Spektralanteil. In weißen LEDs kombiniert man u.a. blaue LEDs mit einem Leuchtstoff, der gelbes Licht emittiert. Geeignet ist hierfür ein Cer-dotierter Yttrium/Gadolinium-Aluminium-Granat: $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ [2].

Yttrium-Aluminium-Granat (YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) spielt zudem schon seit längerer Zeit als Wirtsgitter in den sogenannten Neodym-YAG Lasern eine zentrale Rolle. In diesen Feststofflasern werden während des Laservorgangs Nd^{3+} -Ionen in den angeregten Zustand versetzt. Die Emissionswellenlänge liegt meistens bei 1064 nm und somit im Infrarotbereich. Mit Hochleistungs-Neodym-YAG Lasern kann eine Ausgangsleistung von mehreren kW erzielt werden, so dass der Laserstrahl zum Schweißen, Schneiden und Bohren von Blechen verwendet wird [2]. Im dermatologischen Bereich werden Neodym-YAG Laser mit unterschiedlichster Leistung u.a. zum Entfernen von Tätowierungen, zur Haarentfernung, zur Behandlung von zahlreichen Gefäßveränderungen sowie zur Entfernung von Alters- und Sonnenflecken eingesetzt.

Neben der Anwendung im Bereich der Leuchtstoffe ist Yttrium auch als Bestandteil des Hochtemperatursupraleiters



Abb. 2: links: Energiesparbirne; Mitte: Röhrenfernseher, rechts: Laser (Peter W. Roesky, Esther S. Rösch, KIT, IWWT)

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zu finden. Bei diesem keramischen Werkstoff liegt die Sprungtemperatur, d.h. die Temperatur, bei der der elektrische Widerstand auf den Wert Null fällt, oberhalb des Siedepunkts von flüssigem Stickstoff (daher der Zusatz „Hochtemperatur“). Für diese Entdeckung wurden die Forscher Johannes G. Bednorz und Karl A. Müller 1987 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Die Chemie des Elements Yttrium lässt sich relativ leicht verstehen. Yttrium kommt in chemischen Verbindungen fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +3 vor. Y^{3+} -Ionen bilden die Edelgaskonfiguration [Kr] aus. Es kommt somit bis auf wenige Ausnahmen nie zu Redoxreaktionen. Aufgrund des harten Ionencharakters bilden Y^{3+} -Ionen chemische Bindungen aus, die im Wesentlichen von elektrostatischen Effekten dominiert sind. Das bedeutet, dass klassische Bindungskonzepte der d-Metall Chemie, wie Donor-Akzeptor Synergismus oder die 18 VE-Regel, kaum eine Rolle spielen. Die Anzahl der Liganden am Yttriumatom wird hauptsächlich von sterischen Einflüssen dominiert. Somit werden häufig hohe Koordinationszahlen von 8 bis 9 beobachtet. Obwohl Yttrium ein Element der 5. Periode ist, passt es vom chemischen Verhalten genau in die Reihe der Lanthanoide. Aufgrund seines Ionenradius kann man es etwa zwischen den Elementen Holmium und Erbium einordnen. Es verwundert deshalb kaum, dass Yttrium in der Natur mit den schweren Seltenerden vergesellschaftet zu finden ist [3].

Im Gegensatz zu den meisten Seltenerden ist Yttrium zusammen mit Sc, La und Lu in seinen Molekülverbindungen als dreiwertige Verbindung aufgrund der Edelgaskonfiguration diamagnetisch. Dies erleichtert die Untersuchung der Verbindungen mittels NMR-Spektroskopie und erlaubt häufig Rückschlüsse auf das Verhalten ähnlicher paramagnetischer

Seltenerdverbindungen in Lösung. Als Besonderheit kommt hinzu, dass Yttrium im natürlichen Zustand nur ein Isotop (^{89}Y) hat, welches selbst einen Kernspin von $I = 1/2$ besitzt. Trotz dieser Möglichkeiten wurde die ^{89}Y -NMR Spektroskopie früher nur wenig genutzt, da lange T_1 -Relaxationszeiten zu sehr großen Messzeiten führen. Durch die Verwendung moderner Pulssequenzen kann dieses Problem heute in vielen Fällen gut umgangen werden.

Neben dem natürlichen Nuklid ^{89}Y gibt es zudem zahlreiche Yttrium-Isotope, von denen sich vor allem ^{90}Y und in geringerem Umfang ^{86}Y für die medizinische Diagnostik und Therapie durchgesetzt haben. Bei ^{90}Y wird in der Krebstherapie vor allem die Eigenschaft als β^- -Strahler ausgenutzt. Ein Vorteil dieses Isotops ist es, keine γ -Begleitstrahlung zu emittieren, wodurch die Strahlenbelastung sowohl für den Patienten als auch für das Krankenhauspersonal reduziert wird [4]. ^{90}Y wird in der zielgerichteten Krebs-Therapie in Form von Mikrosphären, monoklonalen Antikörpern oder verschiedenen chemischen Komplexverbindungen eingesetzt [5].

Eine Anwendung von ^{90}Y ist die Behandlung von Leberkrebs. Leberkrebs ist eine häufige Form der Krebserkrankung, die entweder in Form von primären Lebertumoren auftritt oder oft auch durch Metastasen anderer Tumore in die Leber hervorgerufen wird (sekundäre Lebertumore) [5b]. In den USA sind 2015 nach Schätzungen 35.660 Männer und Frauen neu an primärem Leber- und intrahepatischem Gallengangkrebs erkrankt [6]. In der so genannten SIRT-Behandlung (Selective Internal Radiation Therapy) von Leberkrebs wird eine große Anzahl von Mikrosphären, die ^{90}Y enthalten, selektiv in ausgewählte Zweige der Leberarterie injiziert. Dadurch werden lokal hohe Strahlendosen erzielt, die den Tumor schrumpfen

fen lassen [5b]. Aktuell werden vor allem Glas-Mikrosphären (TheraSphere™) und Harz-Mikrosphären (SIR-Spheres™) verwendet [7]. ^{86}Y wird als β^+ -Strahler üblicherweise vor der eigentlichen Therapie für die patienten- und substanzspezifischen Dosisabschätzungen mittels PET (Positronen-Emissions-Tomografie) für ^{90}Y -enthaltende Therapeutika eingesetzt.

LITERATUR

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2 ed., Elsevier Ltd, Oxford, **1997**.
- [2] E. Riedel, C. Janiak, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2015**.
- [3] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, 2 ed., John Wiley & Sons, West Sussex, **2006**.
- [4] T. J. Wadas, E. H. Wong, G. R. Weisman, C. J. Anderson, Chem. Rev. **2010**, 110, 2858.
- [5] a) F. Rösch, S. M. Qaim, G. Stöcklin, Appl. Radiat. Isot. **1993**, 44, 677;
b) A. A. Attarwala, F. Molina-Duran, K. A. Busing, S. O. Schonberg, D. L. Bailey, K. Willowson, G. Glatting, PloS one **2014**, 9, e110401.
- [6] R. L. Siegel, K. D. Miller, A. Jemal, CA Cancer J. Clin. **2015**, 65, 5.
- [7] C. E. Barbier, U. Garske-Roman, M. Sandstrom, R. Nyman, D. Granberg, European journal of nuclear medicine and molecular imaging **2015**, 43, 1425.

Von Pancromium über Eritronium zum Vanadium



Autor:

Prof. Dr. Carsten Streb

Institut für Anorganische Chemie I
Universität Ulm

Historisch betrachtet hat das Element Vanadium bereits einiges hinter sich, mehrere Entdeckungen und Namensänderungen eingeschlossen. Erstmals als Element identifiziert, wurde das Vanadium durch den spanisch-mexikanischen Chemiker und Metallurgen Andrés Manuel del Rio [1]. Del Rio, ein ehemaliger Student Lavoisiers, der auch in Freiberg und Chemnitz studierte, entdeckte das farbenfrohe Element 1801 in verschiedenen Mineralproben aus einer mexikanischen Mine. Beeindruckt durch die Farbvielfalt der erhaltenen Verbindungen nannte er das metallische Element *Pancromium* (griech. *pan*: ganz, alle, *chroma*: Farbe). Als del Rio feststellte, dass sich viele der Verbindungen nach Hitzeeinwirkung rot verfärbten (Bildung von V_2O_5), änderte er den Namen des Elementes in *Eritronium* (griech. *erythros*: rot). Zur Verifikation des neuen Elementes übergab del Rio einige Proben an seinen Bekannten, Alexander von Humboldt, der die Proben an einen französischen Chemiker weiterleitete. Dieser erkannte in den Proben fälschlicherweise nur verunreinigte Chrom-Verbindungen, woraufhin von Humboldt die Neuentdeckung bestritt und del Rio seine Entdeckung als vermeintlichen Fehler zurückzog [2].

29 Jahre später, im Jahr 1830 berichtete der schwedische Forscher Nils Sefström, ein Schüler von Berzelius, über die Entdeckung eines neuen Elements, welches er *Vanadium* taufte. Der Name geht zurück auf *Vanadis*, die nordische Göttin der Schönheit und Fruchtbarkeit (häufiger bekannt als Freya). Die Namenswahl geht neben den offensichtlichen Farbassoziationen (Abb. 1) auch auf den profanen Grund zurück, dass zu diesem Zeitpunkt noch kein Element mit dem Anfangsbuchstaben (und damit dem Elementsymbol) „V“ bekannt war. Kurz nach dieser Wiederentdeckung zeigte Friedrich Wöhler, dass die Elemente *Vanadium* und *Eritronium* identisch sind. Der nachfolgende Vorschlag, Vanadium zu Ehren des ursprünglichen Entdeckers in *Rionium* umzubenennen, wurde dagegen nie umgesetzt.



Abb. 1: Vanadium in all seiner Farbigkeit: v.l.n.r.: $[V^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, $[V^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, $[V^{IV}O(H_2O)_5]^{2+}$ und $[V^{VO}(H_2O)_5]^{3+}$. (Steffen Kristensen (<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Vanadiumoxidationstates.jpg>), „Vanadiumoxidationstates“, als gemeinfrei gekennzeichnet)

Sefström entdeckte das Vanadium übrigens als Bestandteil in Eisenlegierungen, ein erster Hinweis auf den Einsatz von Vanadium zur Herstellung von widerstandsfähigen Vanadium-Stählen. Der erste großtechnische Einsatz dieser Stahllegierung fand übrigens in den Chassis des Ford Model T statt.

Vanadium Redox-Fluss-Batterien

Die hohe Redoxaktivität des Vanadiums wird technisch als Möglichkeit zur elektrochemischen Energiespeicherung in so genannten Redox-Fluss-Batterien (redox-flow batteries, RFBs) genutzt [3]. Im Gegensatz zu klassischen Batterien werden die Redoxäquivalente in RFBs nicht in festen Elektroden, sondern gelöst im Elektrolyten eingesetzt. Da die Größe der Elektrolyt-Speichertanks frei wählbar ist, können so Akkumulatoren mit fast beliebiger Speicherkapazität entwickelt werden. Die derzeit führende technologische Umsetzung besteht aus einer Vanadium-basierten RFB, in der zwei getrennte Elektrolytzellen über eine Membran und Ableit-Elektroden miteinander verbunden sind (Abb. 2). Eine der beiden Halbzellen verfügt über ein $V^{V/IV}$ -Redoxpaar (häufig VO_2^+/VO^+), die zweite Halbzelle entsprechend ein $V^{III/II}$ -Redoxpaar (häufig: $[V(H_2O)_6]^{3+/2+}$). Beim Beladen der RFB werden Elektronen von der $V^{V/IV}$ -Halbzelle zur $V^{III/II}$ -Halb-

zelle transportiert, d.h. es bilden sich die entsprechenden V^V und V^{II} -Spezies. Der Entladevorgang verläuft entsprechend in entgegengesetzter Richtung. Die Zelle liefert Spannungen im Bereich zwischen 1,2 und 1,6 V, die Energiedichte von ca. 25 Wh/kg liegt jedoch niedriger als vergleichbare Speichersysteme (z.B. Li-Ionen-Akku: ca. 100-200 Wh/kg) [4]. Neben den geringen Kosten und ihrer langen Lebenszeit liegt ein Vorteil der Vanadium RFBs in ihrer Skalierbarkeit, so dass stationäre Anlagen mit mehreren Megawatt Leistung z.B. als Zwischenspeicher für Windkraftanlagen oder als Notstromversorgung bereits installiert wurden. Als zukünftige Entwicklung sind mobile Anwendungen in der Elektromobilität denkbar, da der flüssige Elektrolyt im Prinzip analog zu derzeitigem Kraftstoff „nachgetankt“ werden kann. Die für die Elektromobilität notwendige Erhöhung der Energiedichte im Elektrolyten wird derzeit durch Vanadium-Brom-RFBs untersucht, in denen durch erhöhte Löslichkeit der Redoxpartner (in Form von Polyhalogeniden) wesentliche Steigerungen der Energiedichte beobachtet wurden [5].

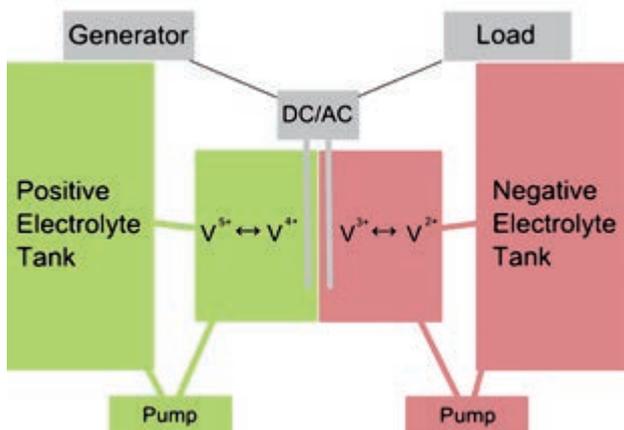


Abb. 2: Schematische Darstellung einer Vanadium Redox-Fluss-Batterie. (Paj.meister (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Vanadium_battery.svg), „Vanadium battery“, als gemeinfrei gekennzeichnet)

Molekulare Vanadiumoxid-Chemie

Im Bereich der Vanadium-Verbindungen spielen die Vanadiumoxide eine wichtige Rolle, da sie technisch als Katalysatoren (Schwefelsäure-Herstellung), Sensormaterialien oder Pigmente (Braunglas-Herstellung) genutzt werden. Neben ihrer vielseitigen Festkörper-Chemie sind insbesondere auch molekulare Vanadiumoxide, so genannte Polyoxovanadate aufgrund ihrer vielfältigen Strukturchemie und Reaktivität von besonderem Interesse [6]. Lange Zeit war die Lösungschemie der Vanadate bestimmt durch das Dekavanadat-Ion $[H_xV_{10}O_{28}]^{(6-x)-}$, welches in wässriger Lösung über einen weiten pH-Bereich (pH ca. 2-8) die vorherrschende Spezies darstellt. Die bevorzugte Bildung des Dekavanadat-Anions erschwerte jedoch den gezielten Einbau weiterer Metall-Reaktionszentren in Vanadate, so dass die Polyoxovanadat-Chemie lange Zeit hinter der entsprechenden Polyoxowolframat- und -molybdat-Chemie zurückblieb [7]. In den letzten Jahren ist es gelungen, neue Synthesemethoden zu entwickeln, um gezielt die Metallfunktionalisierung von Vanadaten umzusetzen [8]. Ein Schlüssel dazu lag in der Abkehr von traditionellen, wässrigen Synthesen hin zu Cluster-Aufbaurouten in organischen, koordinierenden Lösungsmitteln, wodurch Zugang zu bisher unbekanntem Cluster-Architekturen möglich wurde [9]. Eine vor kurzem entwickelte Möglichkeit, kontrolliert reaktive Metalle in Vanadate einzubauen, basiert auf Konzepten der supramolekularen Chemie: Dazu wurde ein Dodekavanadat-Cluster $(DMA)_2[V_{12}O_{32}Cl]^{3-}$ genutzt, der über zwei hexagonale Metall-Bindungsstellen verfügt (Abb. 3) [10,11]. Diese Bindungsstellen sind im nicht-funktionalisierten Cluster durch Dimethylammonium-Kationen (DMA) über Wasserstoffbrücken „blockiert“, so dass keine ungewollte Metallbindung stattfinden kann. Erst bei Umsetzung mit dem gewünschten Metall-Kation M^{n+} erfolgt der Austausch eines oder beider DMA-„Platzhalter“-Kationen. Die

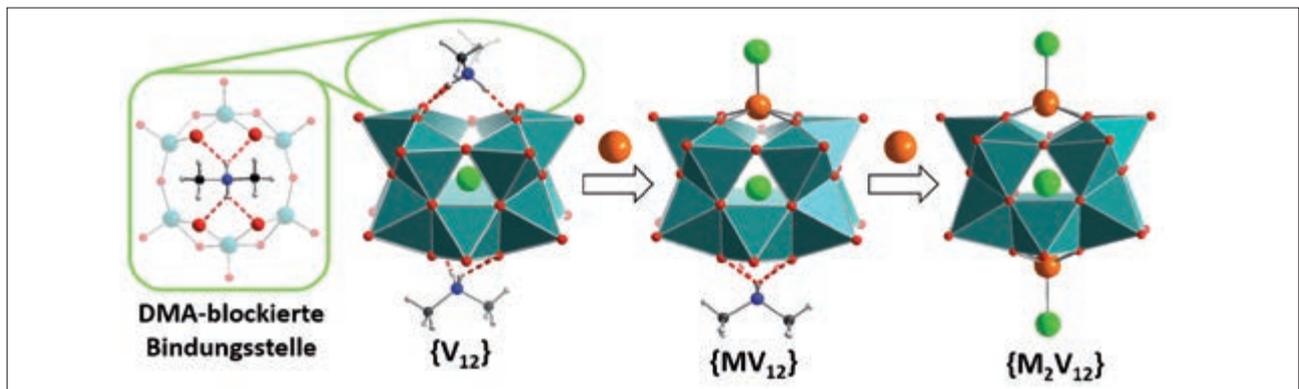


Abb. 3: Metalleinbau in den nicht-funktionalisierten $\{V_{12}\}$ -Cluster führt zur Bildung des einfach funktionalisierten $\{MV_{12}\}$ - bzw. zweifach funktionalisierten $\{M_2V_{12}\}$ -Clusters. (C. Streb, Univ. Ulm)

Vielseitigkeit des Konzeptes wurde durch den Einbau verschiedenster Metallzentren unter Beweis gestellt und man konnte homogene Katalysatoren und Photokatalysatoren, z.B. für Epoxidierungen und oxidative C-H-Aktivierungen, entwickeln [10,11]. Die Arbeiten zeigen die Vielseitigkeit der Vanadate als molekulare funktionelle Baueinheiten und können neue Wege in der Nutzung dieser Verbindungen in der Katalyse, molekularen Elektronik und Materialchemie eröffnen.

LITERATUR

- [1] deadscientistoftheweek.blogspot.de/2009/11/andres-m-del-rio.html
- [2] M. E. Weeks, *J. Chem. Ed.* **1932**, 9, 863-884.
- [3] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 970-986.
- [4] G. Kear, A. A. Shah, F. C. Walsh, *Int. J. Energy Res.* **2012**, 36, 1105-1120.
- [5] M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* **2003**, 124, 299-302.
- [6] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34-48.
- [7] Spezialausgabe: L. Cronin, A. Müller, (guest eds.), *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7325-7648.
- [8] B. Schwarz, J. Forster, M. Goetz, D. Yücel, C. Berger, T. Jacob, C. Streb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 6329-6333.
- [9] J. Forster, B. Rösner, R. H. Fink, L. C. Nye, I. Ivanovic-Burmazovic, K. Kastner, J. Tucher, C. Streb, *Chem. Sci.* **2013**, 418-424.
- [10] K. Kastner, J. T. Margraf, T. Clark, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 12269-12273.
- [11] K. Kastner, J. Forster, H. Ida, G. N. Newton, H. Oshio, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 7686-7689.

Molybdän – Zäh und lebenswichtig, aber nicht offensichtlich

Knapp 0.1 mg Molybdän täglich benötigt unser Körper für das aktive Zentrum mehrerer Enzyme. In der industriellen Katalyse und im Forschungslabor spalten Molybdänkatalysatoren Alkene an der C=C-Doppelbindung und fügen die Bruchstücke wieder zusammen – aus Propen wird so rasch eine Mischung von Ethen, Propen, *cis*- und *trans*-2-Buten. Die katalytische Herstellung von Ammoniak aus atmosphärischem Stickstoff gelingt einer kleinen Gruppe von Mikroorganismen mit Hilfe des molybdänhaltigen Enzyms Nitrogenase, dem wir mehr als die Hälfte der bioverfügbaren Stickstoffverbindungen in der Biosphäre verdanken. Auch im Labor zeigten Molybdänkomplexe Anfangserfolge auf dem Weg zu einer katalytischen Ammoniaksynthese bei Umgebungsbedingungen.

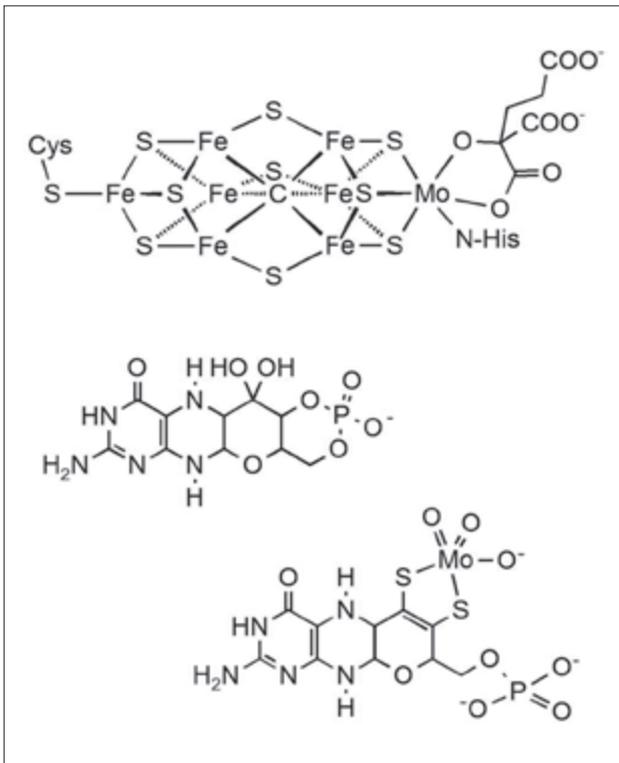


Abb. 1: Oben: Der FeMo-Cofaktor des Enzyms Nitrogenase mit dem Cluster $[\text{MoFe}_7(\mu\text{-S})_3(\mu^3\text{-S})_6(\mu^6\text{-C})]$ und dessen Verknüpfung mit der Proteinmatrix über Cystein und Histidin. Unten: Der Molybdän-Cofaktor (MoCo) und dessen Vorstufe (cyclo-Pyranopterinmonophosphat, cPMP, Mitte). Verhindert ein Gendefekt die Bildung der Vorstufe, so kann das Baby mit cPMP behandelt werden [4,5]. (Helmut Sitzmann, TU Kaiserslautern)

Autoren:

Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Fachbereich Chemie

Technische Universität Kaiserslautern



Benedikt Maaß

Fachbereich Chemie

Technische Universität Kaiserslautern



Als Peter Jacob Hjelm 1781 die Reduktion des von Carl Wilhelm Scheele erhaltenen Oxids eines bis dahin unbekanntes Metalls mit Kohle gelang, gewann er Molybdän in nicht sehr reiner Form. Das harte Material enthielt Molybdänkarbid und war deshalb so spröde, dass man es nicht verarbeiten konnte. Ende des 19. Jh. wurde die Zähigkeit von Molybdänstahl entdeckt, der bald für die Herstellung von Geschützrohren in großen Mengen benötigt wurde. Reines Molybdän [1] glänzt silbrig, ist härter als Eisen, sehr zäh und hochschmelzend, ritzt Glas jedoch nicht und lässt sich hämmern, feilen und polieren.

Lebenswichtige Funktionen

Die Bedeutung des Molybdäns für lebende Organismen wurde ab 1950 erforscht. Es ist das einzige essentielle Metall aus der 4d-Reihe. Die herausragende Rolle dieses Spurenelements für fast alle Lebewesen beruht auf den katalytischen Eigenschaften bestimmter Molybdänverbindungen: Von den Stickstoffverbindungen in der Biosphäre lassen sich ca. 60% auf die Aktivität des Enzyms Nitrogenase zurückführen. Dieses Enzym enthält einen Eisen-Molybdän-Cluster („Fe-Mo-Cofaktor“) der Zusammensetzung $\text{MoFe}_7\text{S}_9\text{C}$ [2], (Abb. 1 oben) und wurde lediglich bei manchen Blaualgen und den Knöllchenbakterien der meisten Hülsenfrüchtler (z. B. Erbsen, Erdnüsse und Lupinen) gefunden. Nitrogenase katalysiert die Reduktion von atmosphärischem Stickstoff zu Ammoniak und erzeugt so Stickstoffdünger. Die Rolle des Molybdäns bei dieser Stickstoffaktivierung ist bislang nicht bekannt. Nitrogenasen ohne Molybdän, die entweder Eisen und Vanadium oder nur Eisen im zentralen Metallsulfidcluster

enthalten, arbeiten weniger effizient und produzieren mehr Wasserstoff als energieaufwändiges Nebenprodukt [3].

Im menschlichen Körper befähigt ein Molybdän-Cofaktor („MoCo“, Abb. 1 unten) vier Metalloenzyme (Sulfit-Oxidase, Aldehyd-Oxidase, Xanthin-Oxidoreduktase und ein Amidoxim-reduzierendes Enzym) zur Katalyse lebenswichtiger Redoxreaktionen wie z. B. der Oxidation des giftigen Sulfit-Intermediats aus dem Abbau der schwefelhaltigen Aminosäure Cystein zu Sulfat. Fehlt dieser Cofaktor aufgrund eines Gendefekts, sterben die Patienten häufig im Kindesalter. Insgesamt kennt man über 100 Enzyme, die alle den gleichen Molybdän-Cofaktor „MoCo“ enthalten [4].

Auch Pflanzen sind auf die lebenswichtigen Funktionen der Sulfit- und Aldehyd-Oxidasen sowie auf Xanthin-Oxidoreduktase angewiesen und verwerten Nitrat mit Nitrat-Reduktasen, die im katalytischen Zentrum den Molybdän-Cofaktor enthalten. Daher gedeihen Pflanzen nur, wenn sie Molybdän aus dem Boden aufnehmen können und tragen dieses Spurenelement in die Nahrungskette ein. Der von der Deutschen Gesellschaft für Ernährung geschätzte Bedarf von 50 – 100 µg pro Tag (ca. 1% des Molybdäninventars des menschlichen Körpers) wird durch den Molybdängehalt unserer Nahrung leicht gedeckt. Etwa 100 µg Molybdän finden sich z. B. in 140 g Erbsen, 50 g Sojabohnen, 80 g Rotkohl, 45 g Schweineleber oder in 20 g Buchweizen.

Molybdänkatalysatoren für die Olefinmetathese

Molybdänkatalysatoren für die Umwandlung von Propen in ein Gemisch von Ethen, Propen und *cis/trans*-2-Buten [6] werden auch heute noch in der Petrochemie verwendet (Abb.2). Molekular definierte Molybdän-Alkylidenkomplexe mit hoher Metatheseaktivität wurden in der Arbeitsgruppe Schrock hergestellt und charakterisiert. 1992 konnte Grubbs zeigen, dass Ruthenium-Alkylidenkomplexe im Gegensatz

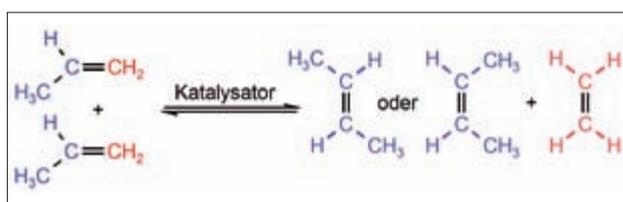


Abb. 2: Schematische Formelgleichung der Olefinmetathese: Die C=C-Doppelbindung des Substrats wird gespalten und die Fragmente werden neu zusammengesetzt. Aus Propen entsteht dabei ein Gemisch aus Ethen, Propen und den beiden 2-Butenen (*cis* und *trans*). (Helmut Sitzmann, TU Kaiserslautern)

zu den Schrock-Katalysatoren funktionelle Gruppen organischer Moleküle tolerieren. Die Entwicklung der Olefinmetathese zu einem Werkzeug für die synthetische organische Chemie [7] wurde 2005 mit dem Nobelpreis für Chauvin, Schrock und Grubbs gewürdigt.

Molybdänkatalysatoren für die Stickstofffixierung

Als Katalysatoren für die Synthese von Ammoniak unter milden Bedingungen haben sich Molybdänkomplexe in der Grundlagenforschung etabliert. Pionier ist auch auf diesem Gebiet MIT's Molybdenum Man R. R. Schrock, der 2003 ein Molybdän-Katalysatorsystem vorstellte [8]. Die zunächst noch niedrige Anzahl von vier Katalysezyklen, bei denen pro Molybdänatom acht Ammoniakmoleküle gebildet werden, wurde kürzlich von einem Molybdän-Zweikernkomplex übertroffen, der in der Gruppe von Nishibayashi in einem ähnlichen Experiment auf gut elf Moleküle NH₃ pro Molybdänatom kam [9] und durch Austausch eines Stickstoff-Donoratoms des verwendeten Komplexliganden gegen ein Kohlenstoffatom auf 115 Moleküle Ammoniak pro Molybdänatom steigern konnte [10].

Das Mo₂-Molekül: Eine ungewöhnliche Bindung

Die 193 pm lange [11] Mo-Mo-Bindung im Dimolybdän-Molekül Mo₂ entspricht einer Mo-Mo-Sechsfachbindung mit einer Bindungsenergie von ca. 425 kJ/mol [12]. Zu den fünf Bindungen aus je fünf einfach besetzten 4d-Orbitalen (eine σ-, zwei π- und zwei δ-Bindungen) kommt noch eine σ-Bindung aus den ebenfalls einfach besetzten 5s-Orbitalen der beiden Molybdänatome [12,13].

Ausblick

Reines Molybdän begegnet uns im Alltag in Form einer Folie, die als elektrischer Leiter in das Quarzglas von Halogenlampen eingeschmolzen wird. Meist bleibt das Molybdän im Hintergrund: Als Tiegelmateriale harmoniert es mit geschmolzenem Aluminiumoxid und könnte helfen, dieses extrem harte Mineral als synthetischen Saphir in Massenanwendungen zu etablieren. Molybdänhaltige Enzyme in lebenden Organismen bergen noch Geheimnisse. In der Industrie und im Forschungslabor werden Molybdän-katalysatoren weiterentwickelt, neue Anwendungen (z. B. Stickstofffixierung) zeichnen sich ab.

LITERATUR

- [1] URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Molybd%C3%A4n#/media/File:Molybdenum_crystalline_fragment_and_1cm3_cube.jpg (aufgerufen am 05.11. 2018).
- [2] K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, 334, 974 – 977.
- [3] J. R. Chisnell, R. Premakumar, P. E. Bishop, *J. Bacteriol.* **1988**, 170, 27 – 33.
- [4] G. Schwarz, *Current Opinion in Chemical Biology* **2016**, 31, 179 – 187.
- [5] A. Veldman, J. A. Santamaria-Araujo, S. Sollazzo, J. Pitt, R. Gianello, J. Yapliito-Lee, F. Wong, C. A. Ramsden, J. Reiss, I. Cook, J. Fairweather, G. Schwarz, *Pediatrics* **2010**, 125:e1249-e1254.
- [6] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 170 – 173.
- [7] A. H. Hoveyda, S. J. Malcolmsen, S. J. Meek, A. R. Zughralin, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 38 – 49.
- [8] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, 301, 76 – 78.
- [9] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 987 – 995.
- [10] A. Eizawa, K. Arashiba, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nature Communications* **2017**, 8, 14874 – 14885.
- [11] Y. M. Efremov, A. N. Samoilova, V. B. Kozhukhovskiy, L. V. Gurchik, *J. Mol Spectrosc.* **1978**, 73, 430 – 440.
- [12] B. O. Roos, A. C. Borin, L. Gagliardi, *Angewandte Chemie* **2007**, 119, 1491 – 1494.
- [13] Y.-L. Wang, H.-S. Hu, W.-L. Li, F. Wej, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 1126 – 1129.

Mangan – Stahlhart und doch essentiell für das Leben



Autor:
Prof. Dr. Ulrich Schatzschneider
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Während einem Mangan als Legierungsbestandteil von Stahl ganz handfest begegnet, wirkt es an einem essentiellen Prozess des Lebens eher im Verborgenen mit: der Sauerstoffproduktion in photosynthetischen Bakterien, Algen und Pflanzen.

Historische Verwendung, Name und Eigenschaften

Die Verwendung von Manganverbindungen durch den Menschen reicht weit vor die erste Isolierung als Element zurück. So wurde Mangandioxid (MnO_2), auch als Braunstein bekannt, auf Grund seiner Farbe bereits in vorzeitlichen Höhlenmalereien als Pigment verwendet. Seit dem Altertum diente dieses Mineral auch als Zusatz in der Herstellung von Glas, da es den grünen Farbstich aus natürlichem Glas entfernen hilft, der auf Spuren von Eisenionen zurückzuführen ist.

Erst 1740 konnte der Berliner Arzt und Chemiker Johann Heinrich Pott (1692–1777) zeigen, dass Pyrolusit nicht, wie ursprünglich angenommen, Eisen enthält, sondern ein

anderes, noch unbekanntes Element, und daraus Kaliumpermanganat (KMnO_4) herstellen. Diese Verbindung ist ein starkes Oxidationsmittel, dessen typische tief rot-violette Farbe auch seine wässrige Lösungen zeigen, die unter anderem Verwendung als Desinfektionsmittel finden. Es dauerte dann jedoch noch fast ein Vierteljahrhundert, bis elementares Mangan schlussendlich durch Johan Gottlieb Gahn (1745–1818), einem schwedischen Chemiker, rein hergestellt wurde, und zwar durch Reduktion von Braunstein mit Kohlenstoff. Der Name leitet sich von der lateinischen Bezeichnung für Braunstein (*magnesia nigra*) ab, und teilt so mit dem Element Magnesium den geographischen Bezug auf den Bezirk Magnisia in der ostgriechischen Region Thessalien, wo Vorkommen von Mineralien beider Elemente seit dem Altertum bekannt sind.

Mangan ist ein Reinelement mit nur einem stabilen Isotop (^{55}Mn). Daneben sind jedoch noch weitere 25 radioaktive Isotope mit Massenzahlen von 44 bis 69 bekannt, von denen ^{52}Mn , ein β^+ -Strahler mit einer Halbwertszeit von 21.1 min, für medizinische Anwendungen in der Positronen-Emissionstomographie (PET) untersucht wurde. Metallisches Mangan zeigt eine typische silbergraue Farbe und schmilzt bei 1247 °C. Als unedles Metall wird es von Säuren und langsamer auch von Wasser angegriffen, dabei bildet sich anders als bei Chrom jedoch keine schützende Oxidschicht auf der Oberfläche. Mangan zeichnet sich durch eine große Vielfalt an Oxidationsstufen aus, die zwischen 0 (in metallischem

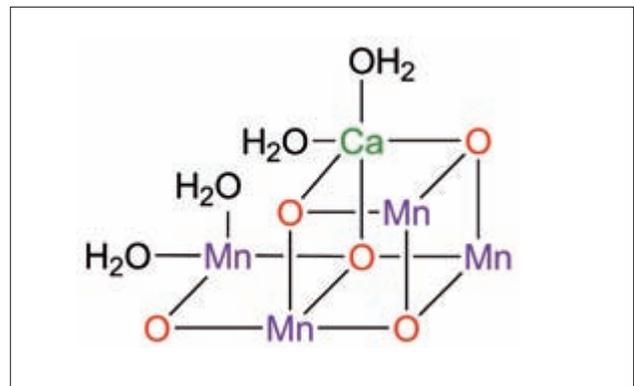
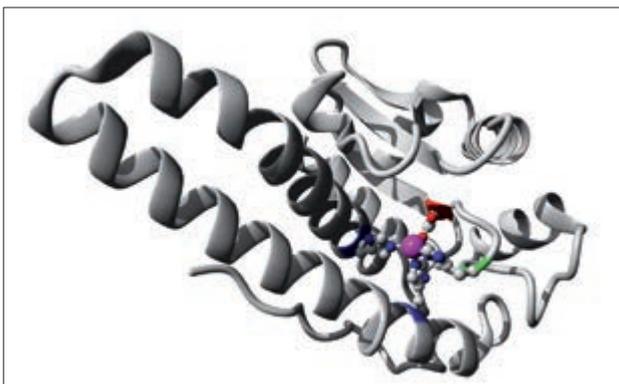


Abb. 1: Mangan in den aktiven Zentren wichtiger Metalloenzyme: Mangan-Superoxid-Dismutase (MnSOD, links) und wasseroxidierender Komplex im aktiven Zentrum des Photosystem II (PS II, rechts). (Ulrich Schatzschneider, Univ. Würzburg)

Mangan, aber auch dem Carbonyl-Komplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und der höchstmöglichen Stufe +VII (in Permanganat, zum Beispiel als KMnO_4) liegen, wobei die Stufen +II, +III, +IV und +VII am wichtigsten sind.

Technische Bedeutung

Der Massenanteil von Mangan in der Erdkruste liegt bei 0.1%, damit ist es das zwölft häufigste Element und kommt etwa so häufig vor wie Phosphor und Kohlenstoff. Unter den Übergangsmetallen liegt es nach Eisen und Titan an dritter Stelle. Während elementares Mangan in der Natur nicht vorkommt, sind insbesondere oxidische Mineralien wie Braunerz (MnO₂), Manganit (MnO(OH)) und Hausmannit (Mn₃O₄) von Bedeutung, ebenso wie Rhodochrosit (Manganspat, MnCO₃) und Rhodonit (MnSiO₃). Der Abbau von Manganerzen erfolgt insbesondere in Australien, China und Südafrika, wobei die jährliche Fördermenge bei etwa 10 Millionen Tonnen pro Jahr liegt. Mit geschätzten weltweiten Vorkommen in Höhe von mehr als 3 Milliarden Tonnen ist mit einem Mangel an Mangan daher nicht zu rechnen. Trotzdem wurde immer wieder auch der Abbau sogenannter „Manganknollen“, am Meeresgrund zu findender Klumpen mit hohem Anteil des Metalls, diskutiert.

Da elementares Mangan sehr spröde ist, wird der Großteil des industriell gewonnenen Elements als Legierungszusatz für Stahl verwendet. Während normaler Stahl etwa 1% Mangan enthält, liegt der Anteil bei Manganstahl bei etwa 13%. Diese extrem harte Legierung wird unter anderem in Eisenbahnschienen, Panzerschranken und Lagern verwendet. Unter den Manganverbindungen sind großtechnisch Mangandioxid (MnO₂) und Mangansulfat (MnSO₄) von Bedeutung. Mangandioxid findet unter anderem in Alkali-Mangan-Batterien als Energiespeicher Verwendung. Mangansulfat ist Ausgangsmaterial für die elektrolytische Herstellung von reinem Mangan nach $2 \text{MnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Mn} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$.

Biologische Bedeutung

Mangan ist ein essentielles Element für alle Lebewesen, einschließlich des Menschen. Dort ist es insbesondere im aktiven Zentrum der manganhaltigen Superoxid-Dismutase (MnSOD, Abb. 1 links) zu finden, die reaktive Sauerstoffspezies (engl. *reactive oxygen species*, ROS) wie Superoxid ($\text{O}_2^{\cdot-}$) zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Sauerstoff umsetzt. Dabei wird ersteres von Katalase-Enzymen, die

ebenfalls entweder Mangan oder Eisen im aktiven Zentrum enthalten, weiter zu Wasser und Sauerstoff als harmlosen Endprodukten disproportioniert.

Während Mangan hier also eine wichtige Rolle bei der „Entgiftung“ unvollständiger Reduktionsprodukte des Sauerstoff-Stoffwechsels spielt, an dessen Ende die Reduktion von O_2 zu Wasser steht, ist es jedoch auch an ganz zentraler Stelle an der photosynthetischen Wasseroxidation beteiligt, die praktisch allen auf der Erde verfügbaren Sauerstoff liefert und die Energiequelle für alle Pflanzen sowie photosynthetische Algen und Bakterien darstellt. Das Photosystem II (PSII) ist ein Multiproteinkomplex, der sich im Inneren von Blättern befindet. Über ein Lichtsammelsystem aus organischen Farbstoffen wird dabei Energie auf einen zentralen Mn_4Ca -Cluster, den sogenannten wasseroxidierenden Komplex, übertragen (Abb. 1 rechts). Dieser trägt an einem Mangan- und Calcium-Ion mehrere Wassermoleküle, von denen am Ende des Prozesses zwei nach der Reaktionsgleichung $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- + \text{O}_2$ dann ein Molekül Sauerstoff bilden. Die freigesetzten Elektronen dienen dagegen, in Form von NADH gespeichert, als Reduktionsmittel in der Zelle und die Protonen treiben über eine Membran die Synthese von ATP als zentraler Energiequelle der Zelle an.

Medizinische Anwendung

Für die medizinische Bildgebung mit Hilfe der Magnetresonanztomographie (MRT) werden Kontrastmittel benötigt, die eine große Zahl an ungepaarten Elektronen aufweisen. Neben Eisenoxid-Nanopartikeln (engl. *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*, SPIONs) werden insbesondere Gadolinium(III)-Verbindungen verwendet, die mit einer Elektronenkonfiguration von $4f^7$ die maximale Zahl von ungepaarten Elektronen aufweisen, die bei Lanthanoiden mög-

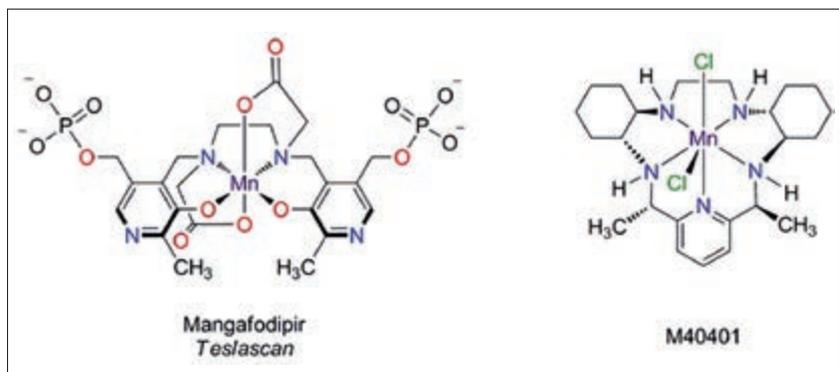


Abb. 2: Medizinische Anwendung von Mangankomplexen (links) als Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie (MRT) und (rechts) als Superoxid-Dismutase-Mimetika. (Ulrich Schatzschneider, Univ. Würzburg)

lich sind. Unter den Übergangsmetallen ist dies unter anderem beim Mangan(II) mit einer Elektronenkonfiguration von high-spin $3d^5$ der Fall, in der alle d -Orbitale einfach besetzt sind. Ein kommerziell unter dem Markennamen *Teslascan* verwendeter Mangankomplex ist Mangafodipir (Mn-DPDP), in dem ein Mangan(II)ion von einem N,N' -Bis(pyridoxal-5-phosphat)ethyldiamin- N,N' -diessigsäure-Chelatliganden

koordiniert ist (Abb. 2 links). Daneben werden auch synthetische Mangan-Komplexe als Superoxid-Dismutase-Mimetika untersucht (Abb. 2 rechts), die zur Kontrolle von oxidativem Stress, dem beispielsweise eine Rolle bei neurogenerativen Erkrankungen und Entzündungsprozesse zugeschrieben wird, helfen sollen.

LITERATUR

- [1] J. Emsley, *Nature's building blocks: An A-Z guide to the elements*, Oxford University Press, Oxford, **2011**.
- [2] Y. Sheng, I. A. Abreu, D. E. Cabelli, M. J. Maroney, A.-F. Miller, M. Teixeira, J. S. Valentine, Superoxid dismutases and superoxide reductases, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 3854-3918.
- [3] N. Cox, D. A. Pantazis, F. Neese, W. Lubitz, Biological water oxidation, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1588-1596.
- [4] J. Yano, V. K. Yachandra, Mn4Ca cluster in photosynthesis: Where and how water is oxidized to dioxygen, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 4175-4205.

Technetium – Ein künstliches Element macht Karriere im Krankenhaus

Historisches

Zwar hatte Dmitry Mendelejev bereits 1871 in seinem Periodensystem der Elemente zwei Plätze für die schweren Homologen des Mangans reserviert [1], doch die Suche nach den von ihm Eka-Mangan (Em) und Tri-Mangan (Tm) genannten Elementen gestaltete sich schwierig und konfliktreich [2]. Das letztere Element, heute Rhenium genannt, wurde von Ida Tacke und Walther Noddack zwar 1925 erstmals röntgenspektroskopisch nachgewiesen und drei Jahre später auch in wägbaren Mengen isoliert [3]. Die in der gleichen Arbeit reklamierte Entdeckung des Eka-Mangans, von Tacke und Noddack „Masurium“ genannt, konnte jedoch weder von ihnen reproduziert, noch von anderen Gruppen bestätigt werden (s. Seite 117). Erst im Jahr 1937 gelang es, aus einem mit Deuteronen beschossenen Molybdänblech Spuren des lange gesuchten Eka-Mangans anzureichern und zweifelsfrei nachzuweisen [4]. Es gereicht den italienischen Entdeckern Emilio Segré und Carlo Perrier zur Ehre, allen nationalistischen Zwängen ihrer Zeit widerstanden zu haben und das neue Element nicht „Panormium“ (nach Palermo), „Sicilium“ (nach Sizilien) oder gar „Faschismium“ genannt zu haben. Ihrem Vorschlag folgend, erhielt das Element Nr. 43 im Jahr 1947 den Namen Technetium (nach griech. τεχνητός, „künstlich“) [5], denn es war tatsächlich das erste chemische Element, das zuerst von Menschenhand hergestellt wurde, bevor es in natürlichen Quellen nachgewiesen werden konnte.

Irdische Vorkommen

Die natürlichen Quellen für Technetium sind mehr als begrenzt. Da keine stabilen Technetiumisotope existieren und das längstlebige Isotop ^{98}Tc eine Halbwertszeit von „nur“ 4,2 Mio. Jahren besitzt, sind primordiale Vorkommen auszuschließen. Mit der Spontanspaltung von ^{238}U (ein neben der Alpha-Strahlung zweiter, wenn auch mit einem prozentualen Anteil von $5,45 \cdot 10^{-5} \%$ extrem seltener Zerfallspfad für dieses Radioisotop) existiert allerdings ein natürlicher Prozess, in dem Spuren Mengen an Zerfallsprodukten und damit eben auch Technetium in Uranerzen ständig nachgebildet werden. 1961 gelang es B. T. Kenna und P. K. Kuroda, aus mehreren Kilogramm Pechblende etwa ein Nanogramm Technetium zu isolieren [6].

Autor:

Prof. Ulrich Abram

Institut für Chemie und Biochemie
Freie Universität Berlin



Das Entstehen von Technetiumspuren durch den Spontanzfall von Uran gab in den vergangenen Jahrzehnten immer wieder Anlass, die Möglichkeit einer Entdeckung des Elementes in den zwanziger Jahren des vorigen Jahrhunderts durch Tacke und Noddack neu zu diskutieren. Trotz einer umfassenden und sehr sorgfältigen Bewertung all dieser Argumente durch G. Herrmann mit dem abschließenden Statement, dass es keinerlei Anhaltspunkte gibt, die Entdeckungsgeschichte des Elementes 43 zu revidieren [7], finden sich immer wieder einmal Artikel von Anhängern des „Masuriums“.

Heute ist Technetium keineswegs ein seltenes Element. Die Spaltung eines Kilogramms ^{235}U in einem Kernreaktor liefert knapp 30 g Technetium. Das entspricht einer Spaltausbeute von etwa 6 Prozent und in der Summe haben wir es mittlerweile mit mehreren hundert Tonnen Technetium auf unserem Planeten zu tun. Die größte Menge davon befindet sich in abgebrannten Kernbrennstäben oder wurde während der Wiederaufarbeitungsprozeduren abgetrennt. Durch Kernwaffenversuche in der Atmosphäre und durch unausgereifte technologische Prozesse in der Frühzeit der Wiederaufarbeitung gelangte jedoch auch eine erhebliche Menge (man schätzt mehrere Tonnen) an ^{99}Tc in die Umwelt. Diese befinden sich zumeist im Meerwasser und stellen kein nennenswertes radiologisches Risiko dar.

Isotope und Isotopengenerator

Technetiumisotope existieren mit Massenzahlen zwischen 85 und 118. ^{98}Tc besitzt mit $4,2 \cdot 10^6$ Jahren davon die längste Halbwertszeit. Von praktischer Bedeutung sind derzeit jedoch nur das bei der Kernspaltung in den angesprochenen relativ großen Mengen entstehende Isotop ^{99}Tc und sein metastabiles Kernisomeres $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Kernisomere sind Kerne in einem angeregten, also energiereichen Zustand. Die

überschüssige Energie wird in der Regel in Form von Gammastrahlung abgegeben. Verfügt solch ein angeregter Kern über eine Halbwertszeit von mehr als 10^{-9} s, wird er als metastabil bezeichnet. Die Halbwertszeit von ^{99m}Tc ist mit 6,01 h deutlich länger. Deswegen kann dieses Nuklid bequem von seinem Mutterisotop ^{99}Mo abgetrennt werden und als praktisch reiner Gammastrahler in der nuklearmedizinischen Diagnostik verwendet werden (Abb. 1).

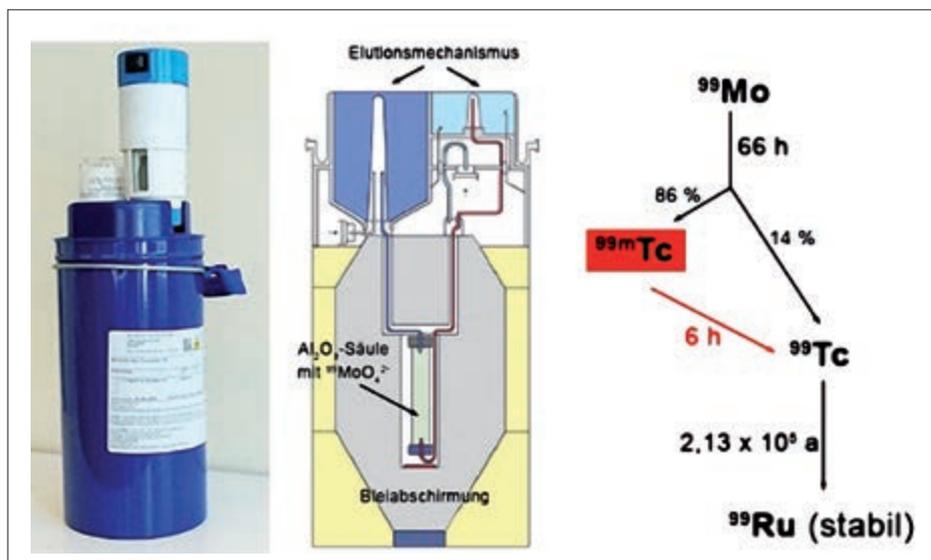


Abb. 1: Gewinnung von ^{99m}Tc in einem handelsüblichen $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ -Generator (Ulrich Abram, FU Berlin)

Die Abtrennung von ^{99m}Tc geschieht in der Praxis meist in sogenannten $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ -Nuklidgeneratoren, in denen $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ auf einer Al_2O_3 -Säule fixiert wird und zu $^{99m}\text{TcO}_4^-$ zerfällt. Das einfach geladene Pertechetat-Anion kann von dort mit isotonischer Kochsalzlösung heruntergespült werden und steht in dieser Form für medizinische Anwendungen bereit. Dazu ist es notwendig, Komplexverbindungen zu erzeugen, die das radioaktive Metall-Ion in den gewünschten Organen und Organsystemen anreichern.

Technetium und seine Verbindungen

Technetium ist ein silbergraues Metall (Abb. 2), das sich in oxidierenden Säuren leicht auflöst. Stabile Oxide sind das schwarz-braune TcO_2 und das schwach gelbe Tc_2O_7 , das anders als die analoge Rheniumverbindung eine molekulare Struktur besitzt [8]. Von den binären Halogeniden des Technetiums waren lange Zeit nur TcCl_4 , TcF_5 und TcF_6 strukturell eindeutig bestimmt. In den letzten Jahren ist es aber der Gruppe um F. Poineau gelungen, TcBr_4 , TcBr_3 , $\alpha, \beta\text{-TcCl}_3$, $\alpha, \beta\text{-TcCl}_2$ und TcI_3 zu isolieren und strukturell zu charakterisieren [9].

Als Element der 7. Gruppe des Periodensystems verfügt Technetium über eine vielfältige Koordinationschemie. Es existieren Technetiumkomplexe von nahezu allen bekannten Ligandsystemen. Dazu stehen acht Oxidationsstufen zur Verfügung und Tc-Komplexe sind

mit Koordinationszahlen zwischen 4 und 9 bekannt. Eine Auswahl davon ist in Abb. 3 zu sehen.

Organotechnetiumverbindungen fanden lange Zeit wenig Beachtung. Das änderte sich nach der Entdeckung der Myocardaffinität kationischer Isonitrilkomplexe (siehe dazu auch Abb. 6c) und insbesondere nach der Erschließung von Tricarbonyltechnetium(I)-Verbindungen über eine Normaldrucksynthese durch R. Alberto [10]. Mit dem Zugang zu $[\text{M}^{99}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ wurde auch die Tür für eine breite Erforschung neuer Nuklearpharmaka auf der Basis von Organotechnetiumverbindungen weit geöffnet und neue Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet werden praktisch monatlich publiziert. Neben den Tricarbonylkomplexen fanden in letzter Zeit auch Tc-Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenen und Cyclopentadienyl-Liganden Beachtung (Abb. 4).

Die große Vielfalt der zugänglichen Technetiumkomplexe ist zugleich eine Herausforderung und eine Chance, wenn es um die Entwicklung geeigneter Verbindungen für die Nuklearmedizin geht. Einerseits steht ein nahezu unbegrenztes Arsenal an möglichen Kandidaten zur Verfügung, andererseits müssen

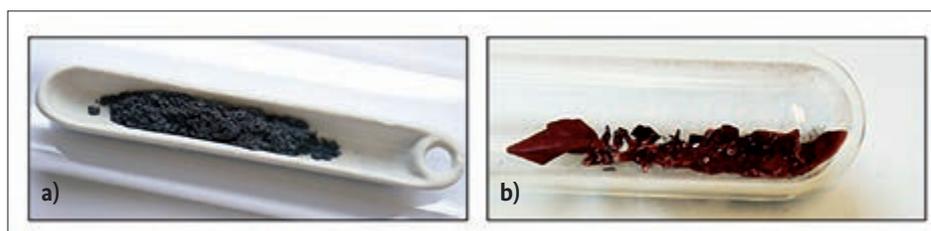


Abb. 2: a) Elementares Technetium und b) TcCl_4 . (Ulrich Abram, FU Berlin)

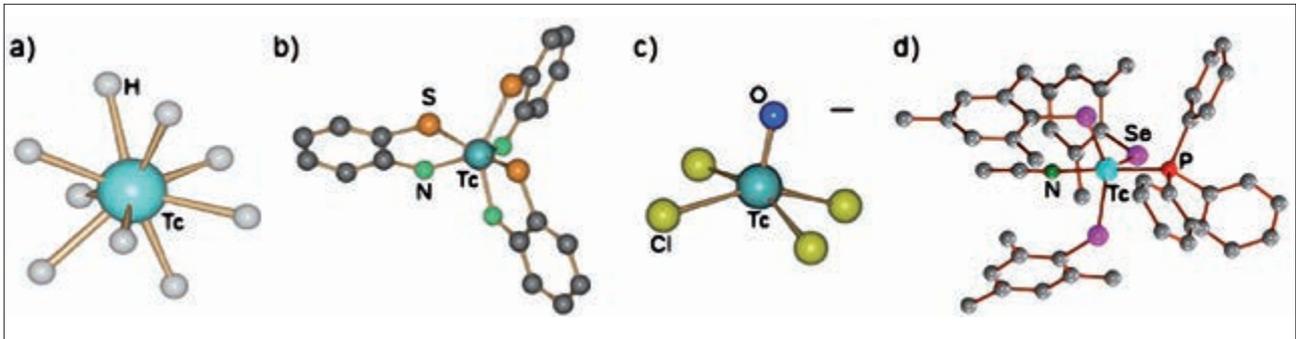


Abb. 3: Typische Koordinationsverbindungen des Technetiums: a) $[\text{Tc}^{\text{VII}}\text{H}_9]^{2-}$, trigonal-prismatisches $[\text{Tc}^{\text{VI}}(\text{Aminobenzthiolat})_3]$, c) quadratisch-pyramidales $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$ und d) trigonal-bipyramidales $[\text{Tc}^{\text{III}}(\text{SeMes})_3(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$. (Ulrich Abram, FU Berlin)

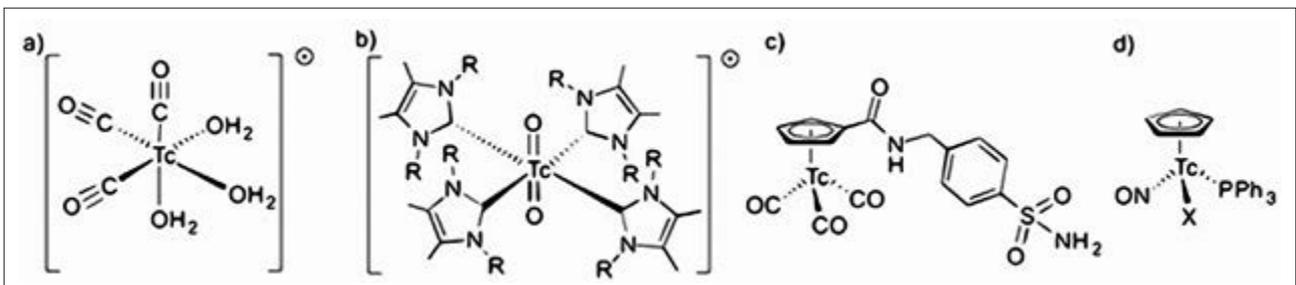


Abb. 4: Typische Organotechnetium-Verbindungen [10-13]. (Ulrich Abram, FU Berlin)

entsprechend robuste Synthesewege gefunden werden, die die Zielverbindungen auch in Eintopfreaktionen mit großer Reinheit liefern.

Anwendungen in der Medizin

Das über $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Generatoren (Abb. 1) im klinischen Alltag nahezu unbegrenzt und zu jeder Zeit zur Verfügung stehende metastabile Kernisomere $^{99\text{m}}\text{Tc}$ besitzt als praktisch reiner Gammastrahler mit einer Energie von 140 keV und einer Halbwertszeit von 6 h ideale Eigenschaften für ein diagnostisches Radionuklid. Dazu kommt, dass die eingesetzten Technetiumverbindungen in etwa nanomolaren Konzentrationen vorliegen und damit klassische Toxizitätsprobleme bei der Verwendung von Schwermetall-Ionen in der Medizin keine Rolle spielen. Gegenwärtig werden trotz aller Anstrengungen, $^{99\text{m}}\text{Tc}$ durch Positronenstrahler (etwa ^{68}Ga) zu ersetzen, immer noch um die 80 Prozent aller Routineuntersuchungen in der nuklearmedizinischen Diagnostik mit $^{99\text{m}}\text{Tc}$ durchgeführt. Ein Beispiel für eine solche Aufnahme ist in Abb.5 gezeigt.

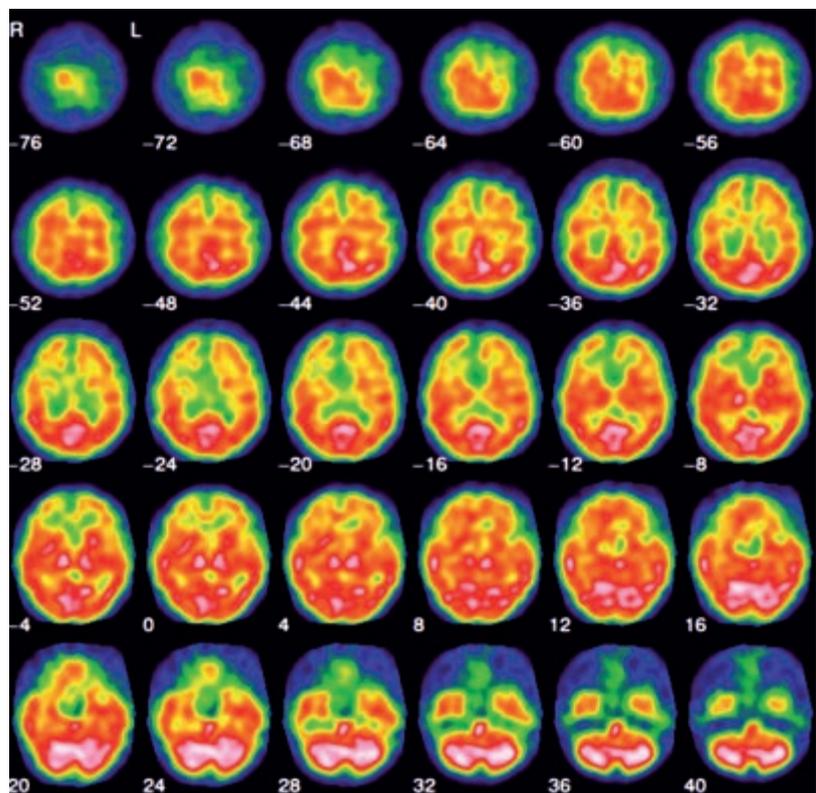


Abb. 5: Schnittaufnahmen durch ein menschliches Hirn. Das Bild wurde mit $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -HMPAO, der Verbindung b) in Abb. 6, aufgenommen. (Bildquelle: Winfried Brenner, Charité Berlin)

Aus koordinationschemischer Sicht werden neben Tc(IV)-Komplexen mit DTPA oder derivatisierten Komplexon- oder Phosphonat-Liganden für die klassische Nieren-, Leber- oder Skelettszintigraphie auch quadratisch-pyramidale Oxidotechnetium(V)-Verbindungen für die Untersuchung der Hirnperfusion oder der Nierenfiltrationsrate verwendet. Eines der umsatzstärksten Tc-Radiopharmaka ist der schon weiter oben angesprochene kationische Tc(I)-Komplex mit sechs Isonitril-Liganden zur Untersuchung der Durchblutung des Herzmuskels (Abb. 6).

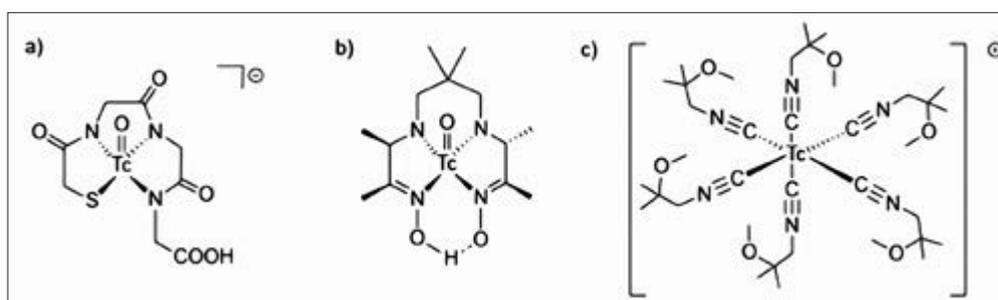


Abb. 6: Moderne, nuklearmedizinisch genutzte Technetiumverbindungen: a) TcO-MAG3 zur Nierenzintigraphie, b) Tc-HMPAO zur Hirnzintigraphie und c) Tc-Sestamibi zur Myocardszintigraphie. (Ulrich Abram, FU Berlin)

Kurioses und Wissenswertes

Auch wenn alles ^{99}Tc , das in dem natürlichen Kernreaktor von Oklo im heutigen Gabun durch Uranspaltung entstanden ist, selbst längst zerfallen ist (man geht von einem Er-

eignis aus, das vor ca. 1,7 Mrd. Jahren stattgefunden hat), hat es doch seine Signatur in Form seines Zerfallsproduktes, des stabilen ^{99}Ru , und des Isotops ^{100}Ru als Folge eines Neutroneneinfangs des damals existierenden ^{99}Tc dort hinterlassen und ist somit ein Kronzeuge für die Erklärung des sogenannten Oklo-Phänomens [14].

Der Nachweis von Technetiumlinien in den Spektren sogenannter „Roter Riesen“ gilt als Beweis dafür, dass auch schwerere Elemente als Eisen durch die stellare Nucleo-

synthese hergestellt werden können [15]. In leichteren und jüngeren Sternen wie unserer Sonne läuft dieser Prozess hingegen nicht ab. Eine kuriose Eigenschaft weisen wässrige Lösungen von Kaliumpertechnetat auf. Sie verhindern die Korrosion von Stahl bereits in geringsten Konzentrationen [16]. Eine

befriedigende Erklärung für dieses Verhalten konnte bislang noch nicht gegeben werden, an eine praktische Anwendung im großen Umfang ist wegen der Radioaktivität des Technetiums freilich ohnehin nicht zu denken.

LITERATUR

- [1] D. Mendelejev, *Annalen der Chemie und Pharmacie, Suppl.* 8(2) (1871) 133.
- [2] E. Scerri, *A Tale of Seven Elements*, Oxford University Press, 2013.
- [3] W. Noddack, I. Tacke, O. Berg, *Sitzungsber. Berl. Akad. d. Wiss., Phys.-mathem. Kl.* (1925) 400; W. Noddack, I. Tacke, O. Berg, *Die Naturwissenschaften* 13 (1925) 567; I. Tacke, W. Tacke, *Z. anorg. allg. Chem.* 183 (1929) 353.
- [4] C. Perrier, E. Segre, *J. Chem. Phys.* 5 (1937) 712.
- [5] C. Perrier, E. Segre, *Nature* 159 (1947) 24.
- [6] P. T. Kenna, P. K. Kuroda, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 23 (1961) 142; P. T. Kenna, P. K. Kuroda, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 493.
- [7] G. Herrmann, *Nucl. Phys. A505* (1989) 352.
- [8] B. Krebs, *Angew. Chem.* 81 (1969) 328.
- [9] F. Poineau, E. V. Johnstone, K. R. Czerwinski, A. P. Sattelberger, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 624.
- [10] R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, P. A. Schubiger, U. Abram, T. A. Kaden, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 7987; R. Alberto, R. Schibli, R. Waibel, U. Abram, A. P. Schubiger, *Coord. Chem. Rev.* 190-192 (1999) 901.
- [11] H. Braband, T. I. Zahn, U. Abram, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 6160.
- [12] D. Can, B. Spingler, P. Schmutz, F. Mendes, P. Raposinho, C. Fernandes, F. Carta, A. Innocenti, I. Santos, C. T. Supuran, R. Alberto, *Angew. Chem.* 51 (2012) 3354.
- [13] J. Ackermann, A. Hagenbach, U. Abram, *Chem. Commun.* 52 (2016) 10285.
- [14] P. K. Kuroda, *Naturwissenschaften*, 70 (1983) 536.
- [15] S. Paul, W. Merrill, *Astrophys. J.* 116 (1952) 21.
- [16] D. H. Cartledge, *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 979.

Rhenium – ein patriotisches Chamäleon

Das Element Rhenium (Elementsymbol Re mit der Ordnungszahl 75) wurde von Walter Noddack, Ida Tacke (Abb. 1.) und Otto Berg im Jahre 1925, basierend auf reproduzierbaren röntgenspektroskopischen Hinweisen erstmals beschrieben und 1928 isoliert und charakterisiert. Rhenium ist damit das zuletzt entdeckte stabile Element im Periodensystem. Allerdings wurde die Existenz des Elements 75 von Dmitri Mendelejew als Dwi-Mangan schon mehr als 50 Jahre vor seiner eigentlichen Entdeckung postuliert. Neben dem Element Rhenium hatten Walter und Ida Noddack-Tacke [1] (im Jahr 1926 heiratete Ida Tacke Dr. Walter Noddack) auch die Entdeckung des Elements 43 „Masurium (Ma)“ bekannt gegeben. Jedoch konnte der Nachweis dieses „Eka-Mangans“ damals nicht von anderen Gruppen reproduziert werden. „Eka-Mangan“ wurde schließlich 1937 künstlich erzeugt und erhielt daher den Namen Technetium (Tc) (s. Seite 113). Der Name Rhenium wurde nach dem Fluss Rhein vergeben. Im 19. und (frühen) 20. Jahrhundert war die Vergabe „heimatverbundener“ und „patriotischer“ Elementnamen übliche Praxis (z. B. Californium, Francium, Germanium, Polonium) [2].



Abb. 1: Walter und Ida Noddack im Labor (Foto: Stadtarchiv Wesel O1a, 5-14-5_02.)

Ein Grund für die späte Entdeckung des Rheniums ist seine Seltenheit in der Erdkruste. Es kommt nur gebunden vor allem in molybdänhaltigen Erzen wie dem Molybdänglanz vor. Weitere bekannte rheniumhaltige Minerale sind Columbit, Alvit und Gadolinit, deren größte Vorkommen in den Vereinigten Staaten, Chile und Kanada liegen. Zur Gewinnung reinen Rheniums wird zunächst das molybdänhaltige Mi-

Autoren:
Prof. Dr. Fritz E. Kühn
Department für Chemie und Katalyse-
forschungszentrum, TU München



Dr. Robert M. Reich
Department für Chemie
und Katalyseforschungszentrum
TU München



neral geröstet. Dabei reichert sich Rhenium als flüchtiges, zitronengelbes Rhenium(VII)oxid in der Flugasche an. Mit Ammoniak erfolgt die Umsetzung zu weißem Ammoniumperrrhenat, welches anschließend bei hohen Temperaturen mit Wasserstoff zu elementarem Rhenium reduziert wird (Abb. 2 und 3) [3].

Molybdänglanz

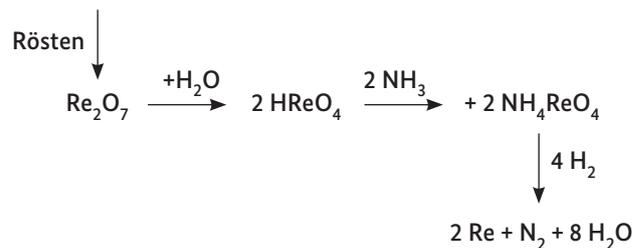


Abb. 2: Darstellung metallischen Rheniums
(Robert M. Reich, TU München)

Rhenium kristallisiert in einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung als hartes weißglänzendes Schwermetall. Mit einem Schmelzpunkt von 3186 °C hat es den zweithöchsten Schmelzpunkt aller Elemente (Wolfram mit einem Schmelzpunkt von 3422 °C ist in dieser Kategorie der Spitzenreiter). Der Siedepunkt des Rheniums übertrifft sogar den des Wolframs (5555 °C) und ist mit 5596 °C der höchste aller Elemente. Im Gegensatz zum Wolfram ist Rhenium duktil und kann durch Schmieden und Verschweißen verarbeitet werden, da es zu keiner Versprödung (und damit einer Verschlechterung

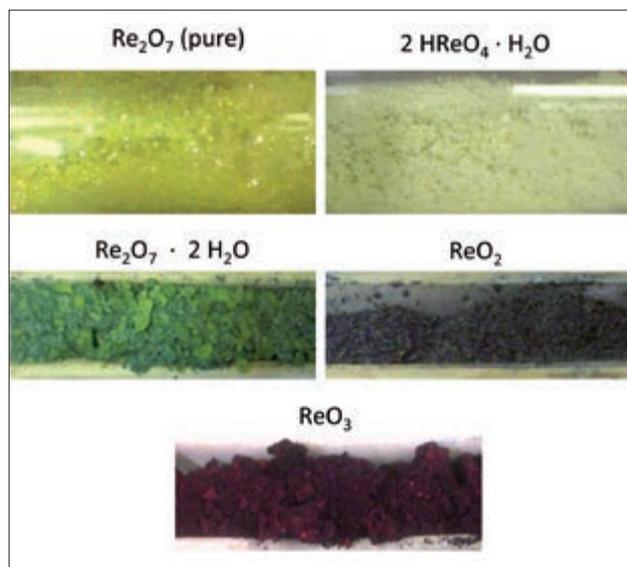


Abb. 3: Unterschiedliche Rheniumoxide (Fotos: Molekulare Katalyse-Labor, TU München)

der Materialqualität des Metalls) kommt. Chemisch gesehen, ist Rhenium unreaktiv und stabil an Luft. Beim Erhitzen entstehen verschiedene Rheniumoxide, und auch mit klassischen Nichtmetallen wie den Halogenen und anderen Chalkogenen setzt eine Reaktion bei Erhitzen ein. Zur Auflösung des Rheniums bedarf es oxidierender Säuren wie Schwefel- oder Salpetersäure.

Rhenium wird als Beimischung in Legierungen wie den Nickel-Superlegierungen für den Bau von Flugzeugtriebwerken benutzt. Dabei dient der Anteil an Rhenium-Metall zur Verbesserung des Kriech- und Ermüdungsverhaltens der Legierung bei höheren Temperaturen.

Aufgrund seines hohen Schmelzpunktes findet Rhenium auch Anwendung in Thermoelementen (typischerweise Legierungen aus Platin und Rhenium) und als Zusatz zu anderen Metallen wie Wolfram, Molybdän, Cobalt und Eisen, um deren Beständigkeit zu verbessern.

Rhenium wird zudem als Katalysator im Verbund mit Platin für das sogenannte „Rheniforming“ eingesetzt. Dabei wird die Oktanzahl von bleifreiem Benzin erhöht. Die besondere Rolle des Rheniums in diesem Katalysatorsystem liegt darin, dass es im Vergleich zum reinen Platinmetall deutlich weni-

ger rasch durch Kohlenstoffablagerungen (sogenanntes Co-king) an der Oberfläche deaktiviert wird. Dies führt zu einer deutlich wirtschaftlicheren Prozessführung durch reduzierte Drücke und Temperaturen [3].

Aus wissenschaftlicher Sicht sind die vergleichsweise einfachen Oxidationsstufenwechsel bei Rhenium interessant, die eine große Breite anorganischer und metallorganischer Verbindungen ermöglichen und durch die Farbunterschiede zwischen den Verbindungen zur Bezeichnung von Rhenium als „Chamäleon unter den Elementen“ beigetragen haben. Besonders metallorganische Verbindungen des Rheniums spielen in der Forschung als (Modell-)Katalysatoren für zahlreiche Reaktionen, die auch eine industrielle Bedeutung besitzen, eine Rolle [4]. Beispielhaft sind die Olefin-Epoxidation und die Olefinmetathese, bei denen sich Rheniumverbindungen durch hohe Aktivitäten auszeichnen. Abb. 4 zeigt schematisch die Olefinmetathese und die Oxidation von Olefinen zu Epoxiden (Oxiranen).

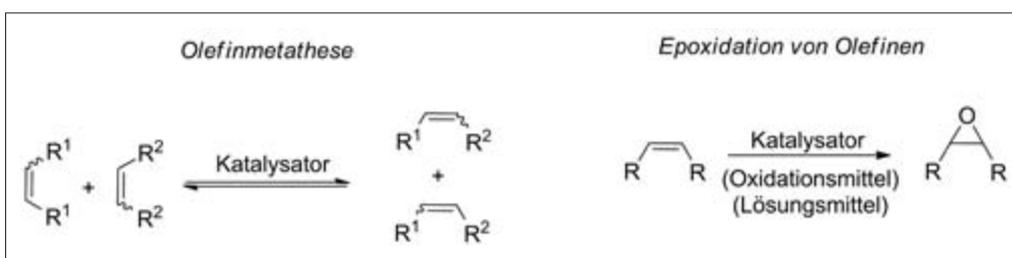


Abb. 4: Metathese und Epoxidation von Olefinen (Robert M. Reich, TU München)

Besondere Bedeutung erlangte in der Katalyse die Verbindung Methyltrioxorhenium(VII) (typischerweise als MTO abgekürzt – Abb. 5). Diese wurde im Jahre 1979 von Beattie und Jones zufällig entdeckt und zunächst als „Laborkuriosum“ betrachtet. Fast 10 Jahre später gelang es Herrmann et al., diese Verbindung in guten Ausbeuten und hoher Reinheit herzustellen und in der Folge sehr erfolgreich als viel-

seitigen Katalysator einzusetzen, was MTO in der wissenschaftlichen Gemeinschaft eine für das Element Rhenium herausragende Bekanntheit verschaffte. In der

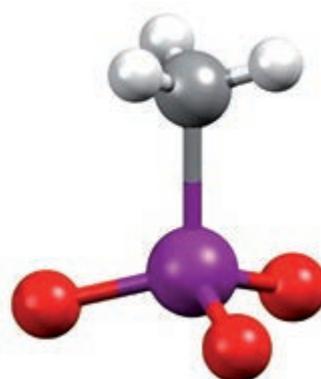


Abb. 5: Struktur von MTO (CH₃ReO₃) (Alexander Pöthig, TU München)

Epoxidation von Olefinen galt (und gilt) MTO mit einer Umsatzzahl (TOF) von ca. $40\,000\text{ h}^{-1}$ bei der Epoxidation von Cis-Cyclohexen als „Benchmark System“ und wird von nur sehr wenigen auf anderen Metallen basierenden Katalysatoren in seiner Aktivität und Selektivität erreicht oder übertroffen [5].

Die großtechnische Anwendung von rheniumhaltigen Verbindungen und Materialien ist allerdings vor allem durch den geringen Anteil des Rheniums in der Erdkruste und den damit verbundenen hohen Metallpreisen limitiert.

LITERATUR

- [1] www.frauenruhgeschichte.de/index.php (Datum des Downloads 15.11.2018).
- [2] J. G. F. Druce, Rhenium – DVI Manganese, The Element of Atomic Number 75, Cambridge University Press, First published 1948, First paperback edition 2014, ISBN 978-1-107-69324-1.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin 2007, ISBN 978-3-11-017770-1.
- [4] Carlos C. Romão, Fritz E. Kühn, Wolfgang A. Herrmann, Rhenium(VII) Oxo and Imido Complexes: Synthesis, Structures, and Applications, Chemical Reviews, 1997, 8, 3197-3246.
- [5] Jens W. Kück, Robert M. Reich, Fritz E. Kühn, Molecular Epoxidation Reactions Catalyzed by Rhenium, Molybdenum and Iron Complexes, The Chemical Record, 2016, 16, 349 – 364.

Eisen – Universalmetall der modernen Menschheit



Autoren:

Prof. Dr. Franc Meyer

Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen



Dr. Marie Bergner

Department of Chemistry
Imperial College London

Omnipräsent und doch in seiner Vielfalt häufig unterschätzt – als besonders beständiges chemisches Element kommt Eisen im gesamten Universum vor. Auf unserer Erde finden wir Eisen in verschiedensten Erscheinungsformen, in unterschiedlichsten Umgebungen und mit einer Vielzahl komplexer Aufgaben für unser Leben.

Eisen bildet nicht nur den Hauptbestandteil des Erdkerns, sondern ist (nach Sauerstoff, Silicium und Aluminium) auch das vierthäufigste Element der Erdkruste. Dort findet man es zumeist in Form seiner Oxide in Erzen unterschiedlicher Zusammensetzung wie Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 [1]. Eisenerze werden seit langer Zeit von den Menschen abgebaut und zählen zu den ältesten bekannten Rohstoffen. Die Gewinnung von Eisen aus dem abgebauten Erz, seine Verarbeitung und Nutzung spielten schon in der frühen Menschheitsgeschichte eine zentrale Rolle zur Herstellung von Waffen, Werkzeugen, landwirtschaftlichen Geräten und anderen Kulturgegenständen. Die ersten bekannten Eisengegenstände sind 6000 Jahre alte Perlen aus dem alten Ägypten. Viele Legenden rankten sich im Altertum um dieses Metall; so erfanden laut Plinius dem Älteren bereits die Zyklopen das Schmieden des Eisens und die Sumerer bezeichneten es als „Metall des Himmels“. Heute wissen wir, dass jedes Lebewesen dieser Erde auf Eisen als essentielles Spurenelement angewiesen ist – im Körper eines erwachsenen Menschen finden sich insgesamt etwa 4.5 g Eisen [2]. Die große Vielfalt der Chemie dieses Metalls liegt zum einen in der guten Zugänglichkeit der beiden Oxidationsstufen +II und +III sowie der breiten Spanne möglicher Oxidationsstufen von -II bis +VI, und zum anderen in seiner

Lewis-Acidität und seiner flexiblen Koordinationsumgebung begründet.

Von Werkstoffen über Farben bis zu Batteriematerialien

Seit der Eisenzeit vor über 3000 Jahren hat sich die Anwendung dieses Metalls vielfach gewandelt und weiterentwickelt – dennoch ist Eisen auch für den Menschen der Moderne ein Rohstoff von immenser Bedeutung. Der durch Hochofenprozess und Thermit-Verfahren gewonnene Stahl findet sich heute allorts in der Konstruktion von Generatoren, Brücken und Bauwerken. Eisenoxid-Pigmente, meist gelb – rot – dunkelbraun (Abb. 1 links), wurden bereits in der jungpaläolithischen Höhlenmalerei verwendet. Da sie lichtecht sowie wetter- und chemikalienbeständig sind, werden Eisenoxid-Pigmente auch heute in großer Menge für Farb- und Lackanwendungen genutzt, so beispielsweise in Dach- und Pflastersteinen, Kunststoffen und Laminaten [3].

Die Synthese und Isolierung von Berliner Blau, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, durch den Farbenhersteller Diesbach um 1705 gilt gemeinhin als Startpunkt der präparativen Chemie von Metallkomplexen. Aufgrund ihrer extremen Farbstärke und hohen Farbechtheit finden Eisen-Blaupigmente weiterhin breite Anwendung, u.a. als Druckfarben und chemische Beschichtungen. In der Forschung erleben Verbindungen des Berliner Blau-Typs $\text{A}_x\text{M}'_y[\text{M}'(\text{CN})_6]_z$ (A = einwertige Metallkationen wie Na^+ oder K^+ ; M und M' = drei- bzw. zweiwertige Übergangsmetallionen; Abb. 1 rechts) nun seit einigen Jahren eine wahre Renaissance, insbesondere in nanopartikulärer Form sowie in Form molekularer Analoga [4]. So werden sie wegen der schnellen und reversiblen Insertion/Extrusion von Na^+ und K^+ in/aus der Gerüststruktur u.a. als preisgünstige Kathodenmaterialien in Alkalimetallionenbatterien erprobt [5]. Die intensive Farbigkeit der Eisen-Blaupigmente resultiert aus Elektronenübergängen zwischen den Metallionen M und M' (Metall-Metall Charge-Transfer). Bei geeigneter Wahl der Metallionen (z.B. $\text{M} = \text{Co}$, $\text{M}' = \text{Fe}$) gehen diese optischen Charge-Transfer-Anregungen mit dramatischen Änderungen der magnetischen Signaturen des Materials einher, wodurch solche Verbindungen vielversprechende Eigenschaften als photomagnetische Nanoschalter aufweisen [6]. Aufgrund des photothermischen

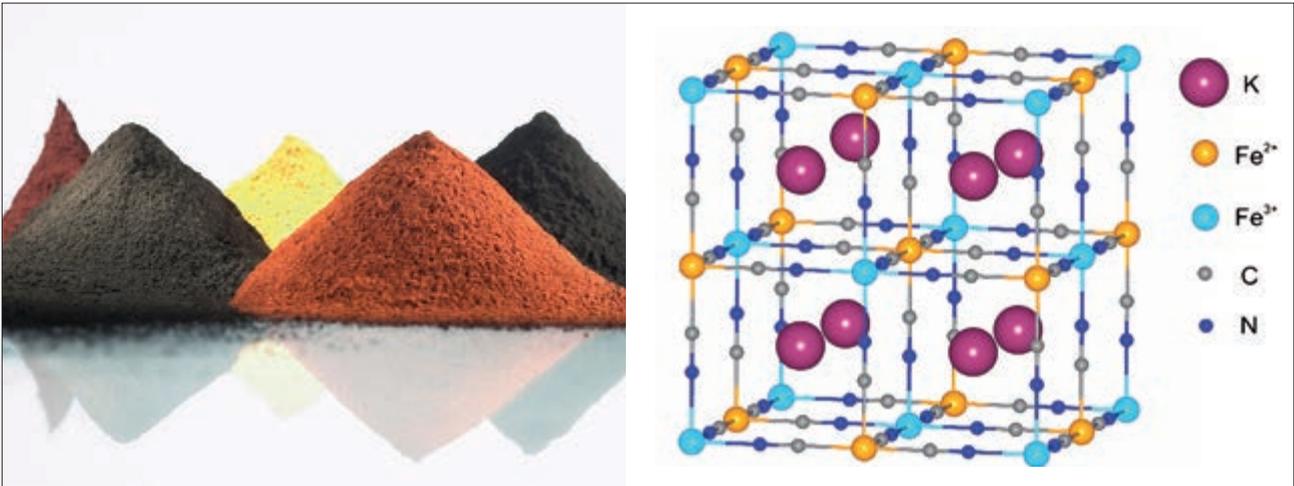


Abb. 1: Eisenoxidpigmente (links; LANXESS) und Netzwerkstruktur des Berliner Blau-Typs $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ (rechts; Sebastian Dechert, Universität Göttingen)

Effekte bei langwelliger Charge-Transfer-Anregung werden Berliner Blau-Nanopartikel zudem in der Krebstherapie getestet, während dotierte Varianten als Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie eingesetzt werden [4]. Mögliche biomedizinische Anwendungen profitieren davon, dass Berliner Blau-Nanopartikel in wässriger Lösung über einen weiten pH-Bereich von 2 bis 7.5 stabil sind und Berliner Blau von der US-amerikanischen Food and Drug Administration (FDA) bereits als Antidot bei Caesium- oder Thallium-Vergiftung in der Humanmedizin zugelassen ist. Das Berliner Blau ist also ein schönes Beispiel dafür, wie altbekannte Verbindungen des Eisens durch neue Untersuchungsmethoden und moderne Fragestellungen zum Dauerbrenner in der Forschung werden.

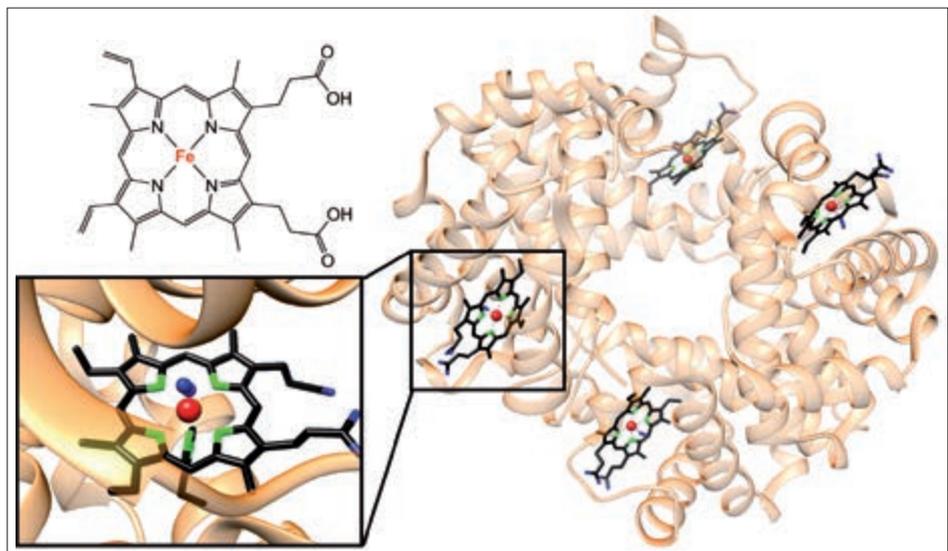
Medizinische Chemie des Eisens

Schon in der Antike erkannten die Menschen, dass Eisen nicht nur als Werkstoff sondern auch als medizinischer Wirkstoff vielfältig eingesetzt werden kann. So findet sich in der Bibliothek des Apollodor folgende Begebenheit: Iphik-

los, Prinz von Thessalien und einer der Argonauten, litt unter Impotenz. Der Heiler und Seher Melampus verabreichte ihm einen Trunk aus Wein und dem Rost eines alten Eisenmessers, und bereits nach zehn Tagen war der Prinz von seinem Leiden erlöst und somit auch die Thronfolge gesichert [7]. Noch bis ins 17. Jahrhundert wurde solch ein Trunk als „Medizin“ verabreicht.

Heute ist die medizinische Bedeutung von Eisen eingehend erforscht und weit besser verstanden. Eisen ist ein essentielles Spurenelement und an fast allen wichtigen Lebensprozessen beteiligt [2]. Ein großer Teil des Eisens im menschlichen Körper findet sich im roten Blutfarbstoff, dem Hämoglobin – als Häm bezeichnet man die in der Biologie weit verbreiteten Komplexverbindungen des Eisens mit Porphyrinliganden. Hämoglobin besteht aus vier Protein-Unter-

Abb. 2: Tertiärstruktur des Hämoglobins aus vier Untereinheiten (rechts) mit Zoom auf einzelne Hämgruppe (Häm b) in der Oxyform (links unten) sowie schematische Darstellung des Häm b (links oben). (F.Meyer, M.Bergner, Universität Göttingen)



einheiten, welche jeweils eine Hämgruppierung enthalten, die auch für die rote Farbe des Blutes verantwortlich ist. Jede der vier Hämeinheiten kann durch Bindung an das zentrale Eisenatom ein Sauerstoffmolekül aufnehmen, wobei die Aufnahme von vier Sauerstoffmolekülen pro Tetramer durch allosterische Effekte begünstigt wird. Im Gewebe kann der Sauerstoff am Zielort wieder freigesetzt werden und so die Versorgung des gesamten Organismus mit Sauerstoff sichergestellt werden [8]. Gespeichert wird Eisen im menschlichen Organismus in Ferritin, einem Speicherprotein mit einem anorganischen Kern mit bis zu 4000 Eisenatomen pro Proteineinheit. Eisenmangel kann zu vielfältigen Symptomen führen und betrifft das Nervensystem, Herz und Blutkreislauf und auch Haut und Schleimhäute. Daher ist die Einnahme von Eisen in konzentrierter Form über Nahrungsergänzungsmittel populär. Allerdings ist auch ein Eisenüberschuss für den Menschen gesundheitsschädlich, da Eisen vor allem in der Oxidationsstufe +II an der Bildung freier Radikale beteiligt ist, welche die Zellen angreifen und so Organschäden verursachen können. Bei einer sogenannten Siderose reichert sich Eisen in der Leber an, was zur Leberzirrhose führen kann. Da der Körper keinen eigenen Mechanismus zur aktiven Eisenausscheidung besitzt, wird diese Eisenspeicherkrankheit mit Aderlässen behandelt.

Mehr als nur Sauerstofftransport: Eisen als Schlüsselement des Lebens

In den Aktivzentren ihrer Biokatalysatoren, den Enzymen, nutzt die Natur das Übergangsmetall Eisen zur Vermittlung einer Vielzahl biochemischer Prozesse. Eisenhaltige Enzyme finden sich in allen Formen des Lebens und sind maßgeblich an essentiellen Prozessen wie der Photosynthese und in der Atmungskette beteiligt. Diesen mannigfaltigen Einsatz verdankt das Eisen unter anderem seiner hohen Bioverfügbarkeit als gut lösliches Fe^{2+} in der reduzierenden, sauerstofffreien Atmosphäre der frühen Erdgeschichte. Einer vielzitierten Theorie zufolge soll auch das Leben auf unserem Planeten an der Oberfläche von Eisen-Schwefel-Mineralen über einen chemoautotrophen Stoffwechsel entstanden sein [9]. Der Frühzeit der Evolution entstammen also wohl die vielfältigen Fe/S-Kofaktoren, die sich heute ubiquitär – meist als Elektronentransfereinheiten – in allen Lebensformen finden [10]. So erfolgt beispielsweise die biologische Fixierung von Stickstoff zu Ammoniak an einem Fe/S-Kofaktor, der neben einem Molybdänatom sogar 7 Eisenatome enthält [11].

Das wohl prominenteste Beispiel für Eisenenzyme sind die – auch biotechnologisch genutzten – Cytochrome P450, die im menschlichen Organismus insbesondere in der Leber vor-

kommen. Cytochrome P450 sind Häm-haltige Monoxygenasen die u.a. die Hydroxylierung von C-H-Gruppen unter Nutzung von O_2 katalysieren. Dabei kommt es zur Bildung einer hochvalenten Fe(IV)=O -Spezies als hochreaktivem Intermediat, der sog. „biologischen Brennfackel“, welche ein O-Atom in die C-H Bindung einschiebt. Die Stabilisierung dieser hohen Oxidationsstufe und die Ausbildung einer stark nucleophilen und basischen Sauerstoffspezies werden im Enzym durch die besondere Koordinationsumgebung des elektronengebenden Porphyrinrings und durch den axialen Thiolat-Steuerliganden ermöglicht [12].

Aktuelle Forschung zur Chemie des Eisens bewegt sich heute oft an der Schnittstelle von Chemie und Biologie und beleuchtet die Rolle einzelner Metallionen für die Funktionalität unterschiedlicher Enzyme. Die bioanorganische Chemie beschäftigt sich hierzu auch mit der Synthese und Charakterisierung von biomimetischen Modellverbindungen, die das aktive Zentrum der Enzyme ohne die Umgebung des Proteinerückgrates gezielt nachbilden. Dazu sind oft ein ausgeklügeltes Liganden-Design und besondere Arbeitstechniken nötig. Derartige Modelle konnten vielfach zum Verständnis der Struktur und Funktion ihrer natürlichen Vorbilder beitragen. So konnte die Gruppe um Lawrence Que 2003 ein Modellsystem mit einer hochvalenten Fe(IV)=O -Einheit kristallographisch beschreiben [13]. Dieses Modellsystem lieferte einen entscheidenden Beweis für die tatsächliche Zugänglichkeit der Eisen-Oxo-Spezies, die zuvor als Schlüsselintermediat in der Reaktivität von Häm- und Nicht-Häm-Eisenproteinen postuliert worden war. Kürzlich konnte die hochreaktive Fe(IV)=O -Einheit auch in einem Tetracarben-Makrozyklus stabilisiert werden, was zeigt, wie sich Konzepte der bioanorganischen und metallorganischen Chemie zusammenführen lassen [14].

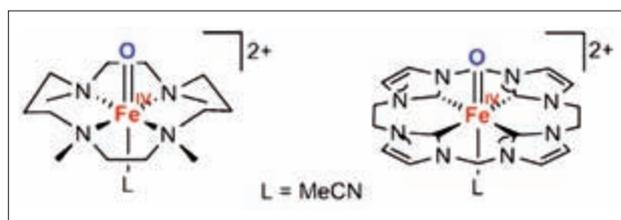


Abb. 3: Biomimetisches Modellsystem für hochvalente Eisen-Oxo-Spezies mit $\{\text{N}_4\}$ -Makrozyklus (links) und metallorganisches Analogon mit Tetracarben-Makrozyklus (rechts) [13,14].

(F.Meyer, M.Bergner, Universität Göttingen)

Eisen in der technischen Katalyse: Umweltverträglich und hocheffizient

Längst sind viele Prozesse der modernen chemischen Industrie ohne den Einsatz eisenhaltiger Katalysatoren undenkbar

geworden [15]. So wird im Haber-Bosch-Prozess Magnetit (Fe_3O_4) gemeinsam mit oxidischen Promotoren als Katalysator eingesetzt, um Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff zu synthetisieren (S. Beitrag „Stickstoff“ auf Seite XXX).. Auch in der Fischer-Tropsch-Synthese kommen Katalysatoren auf Basis von Eisen zum Einsatz. In dieser Reaktion wird Kohlenmonoxid als C1-Baustein zu verschiedenen Alkanen, Alkenen und Alkoholen umgesetzt, welche als Kraftstoffe oder Grundstoffe der chemischen Industrie Anwendung finden. Hämatit-Nanopartikel (Fe_2O_3) werden zudem als vielversprechender Katalysatoren für die Wasseroxidation diskutiert [16].

Im Zentrum aktueller Forschung steht derzeit besonders die Entwicklung von eisenbasierten Homogenkatalysatoren, die chemische Reaktionen bei milden Reaktionsbedingungen mit hoher Selektivität vermitteln [17]. Dies hängt zum einen mit der hohen Verfügbarkeit von Eisen und dem damit einhergehenden geringen Preis zusammen. Zum anderen wird angenommen, dass eisenhaltige Katalysatoren deutlich weniger toxisch sind als die entsprechenden Edelmetallanaloga und somit eine geringere

Belastung für Mensch und Umwelt darstellen. Homogene Katalysatoren mit ausgeklügelten asymmetrischen Liganden ermöglichen beispielsweise bereits heute die hochselektive Oxygenierung von aliphatischen C-H-Bindungen unter milden Reaktionsbedingungen (siehe Abb. 4) [18]. In den letzten Jahren hat die Zahl bekannter Umsetzungen, die durch Eisenkomplexe katalysiert werden, rasant zugenommen. Langfristig können diese nachhaltigen Varianten die klassischen Edelmetalle in der homogenen Katalyse zumindest teilweise ablösen und damit eine moderne Eisenzeit einläuten [19].

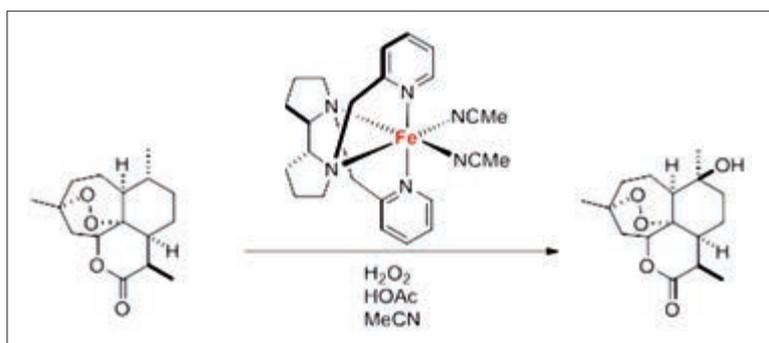


Abb. 4: Beispiel für eine selektive aliphatische C-H Oxidierung mit modernen molekularen Eisenkatalysatoren [19]. (F.Meyer, M.Bergner, Universität Göttingen)

LITERATUR

- [1] E. Riedel, C. Janiak, T. M. Klapötke, H. J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Auflage, 2007, de Gruyter, Berlin.
- [2] B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, *Mol. Asp. Med.* **1985**, *8*, 89-193.
- [3] G. Buxbaum, G. Pfaff; *Industrial Inorganic Pigments*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**;
- [4] J. Long, Y. Guari, C. Guérin, J. Larionova, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17581 - 17587.
- [5] A. Eftekhari, Z. Jian, X. Ji, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, DOI: 10.1021/acsami.6b07989.
- [6] D. Aguila, Y. Prado, E. S. Koumoussi, C. Mathoniere, R. Clerac, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 203-224.
- [7] Heinrich Wilhelm Stoll: *Iphiklos 1*. In: Wilhelm Heinrich Roscher (Hrsg.): *Ausführliches Lexikon der griechischen und römischen Mythologie*. Band 2,1, Leipzig **1894**, 306–308. (online abrufbar über <http://www.archive.org>)
- [8] W.A. Eaton et al., *Nature Struct. Biol.* **1999**, *6*, 351.
- [9] G. Wächtershäuser, *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1990**, *87*, 200-204.
- [10] H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, *277*, 653-659.
- [11] O. Einsle, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2014**, *19*, 737-745.
- [12] C. M. Krest, E. L. Onderko, T. H. Yosca, J. C. Callxto, R. F. Karp, J. Llavada, J. Rittle, M. T. Green, *J. Biol. Chem.* **2013**, *288*, 17074-17081.
- [13] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que Jr., *Science* **2003**, *299*, 1037-1039.
- [14] (a) S. Meyer, I. Klawitter, S. Demeshko, E. Bill, F. Meyer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 935-939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 901-905; (b) C. Kupper, B. Mondal, J. Serrano-Plana, I. Klawitter, F. Neese, M. Costas, S. Ye, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8939-8949.
- [15] C. H. Bartolomew, R. J. Farranto *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Wiley AIChE, 2nd Ed. **2005**.
- [16] (a) M. J. Katz, S. C. Rih, N. C. Jeong, A. B. F. Martinson, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2521-2529; (b) O. Zandi, T. W. Hamann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22485--22503.
- [17] (a) S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317-3321; (b) A. Fürstner, *ACS Central Science* **2016**, *2*, 778-789.
- [18] P. E. Gormsky, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14052-14055.
- [19] C. Bolm, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 420.

Rhodium – aus keinem Autokatalysator wegzudenken

**Autoren:**

Prof. Dr. Thomas Braun
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie



Dr. Mike Ahrens
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie

Rhodium steht mit der Ordnungszahl 45 in der 9. Gruppe des Periodensystems. Es gehört zur 5. Periode und damit zur zweiten Übergangsmetallreihe. Zusammen mit den Elementen Ruthenium, Osmium, Iridium, Palladium und Platin bildet es die Gruppe der Platinmetalle. Rhodium ist ein Reinelement, das heißt es kommt auf der Erde nur in Form seines stabilen Isotops ^{103}Rh vor. Der Name Rhodium leitet sich aus dem griechischen *rhodeos* für rosenrot ab. Die Wahl dieses Namens geht auf die tiefrote Farbe der Verbindung $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zurück.

Vorkommen, Entdeckung und erste Anwendungen

Das Element Rhodium gehört zusammen mit Rhenium, Iridium und Ruthenium zu den seltensten nicht-radioaktiven Metallen auf der Erde (ca. 0.001 mg/kg in der Erdkruste). Es kommt sowohl gediegen als auch gebunden in einigen wenigen Verbindungen vor. In der Regel wird es vergesellschaftet mit den anderen Metallen der Platingruppe angetroffen. Als besonders reich an Rhodium gelten einige Nickelkupfersulfide aus Lagerstätten in Südafrika und Kanada. Gewonnen wird Rhodium aus dem sogenannten „Rohplatin“, das je nach Art des Vorkommens (gediegen oder gebunden) entweder in Folge von Waschprozessen oder als Rückstand bei der Erzaufbereitung anfällt. Durch Oxidationsprozesse sowie unter Ausnutzung von Löslichkeitseigenschaften können die Platinmetalle voneinander getrennt werden, wodurch die reinen Elemente erhalten werden. Rhodium ist das teuerste Element der Platingruppe, wobei der Preis stark von der Markt-

lage abhängt. Im Januar 2016 lag der Preis für die Feinunze bei 660 US\$, während im Januar 2015 noch etwa 1200 US\$ zu zahlen gewesen wären.

Tatsächlich kann anhand der Geschichte zur Entdeckung von Rhodium im Jahr 1804 durch den Engländer William Hyde Wollaston – auf dessen Konto auch die Entdeckung des Elements Palladium geht – die gegenwärtige Gewinnung des Elements sehr gut nachvollzogen werden: Wollaston kaufte am Weihnachtstag des Jahres 1800 zusammen mit seinem Geschäftspartner Smithson Tennant (dem Entdecker von Osmium und Iridium) 5959 Feinunzen (ca. 185 kg) Alluvial-Rohplatin („angeschwemmt“) für einen Preis von 795 Pfund. Das Material stammte ursprünglich wahrscheinlich aus dem heutigen Kolumbien, hatte einen ungefähren Platingehalt von 80% und wurde über Jamaika nach England geschmuggelt. Wollaston und Tennant beabsichtigten dabei, den Produktionsprozess für schmiedbares Platin zu optimieren. Nachdem sie das Rohmaterial mit Königswasser behandelt hatten, blieben kleine Mengen an unlöslichem schwarzen Material zurück, das – wie Tennant später zeigen konnte – Osmium und Iridium enthielt. Wollaston wandte sich dem gelösten Teil zu, entfernte durch Zugabe von NH_4Cl den Großteil des Platins in Form von $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ und versetzte die restliche



Abb. 1: Fotos von $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und elementarem Rhodium (Ausstellungsstück Fachbereich für Anorganische Chemie, Freie Universität Berlin, Fotos: M. Ahrens)

Lösung mit Zink, um das verbliebene Platin, Palladium, Rhodium, Kupfer und Blei in elementarer Form abzuscheiden. Kupfer und Blei konnte er durch Reaktion mit verdünnter Salpetersäure abtrennen, bevor er den verbliebenen Rückstand wiederum in Königswasser auflöste. Nach Zugabe von NaCl konnte nach Entfernung der flüssigen Bestandteile die rote Verbindung $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden. Nach Aufreinigung und abschließender Reduktion mit Zink konnte er Rhodium in reiner Form darstellen. Seine Ergebnisse und somit die Entdeckung des neuen Elements wurden im Jahr 1804 veröffentlicht [2].

Wollaston selbst entwickelte die erste industrielle Anwendung für das neu entdeckte Element, indem er um 1820 eine Rhodium-Zinn-Legierung als geeignetes Material für langlebige Füllfederspitzen erkannte. Diese Spitzen wurden zu einem Preis von einem Sixpence pro Stück verkauft (bevor sie von härteren Osmium-Iridium-Legierungen abgelöst wurden). Neben dieser und anderer Anwendungen wurden im Laufe des 19. Jahrhunderts aufgrund seiner Materialeigenschaften auch erste Anwendungen von Rhodium auf dem Gebiet der Heterogenen Katalyse beschrieben [2].

Auch heute findet Rhodium aufgrund seiner herausragenden mechanischen Eigenschaften noch als Legierungsbestandteil Anwendung, beispielsweise in Form von Platin/Rhodium-Tiegeln und Platin/Rhodium-Thermoelementen. Auch Weißgold wird in der Regel abschließend rhodiniert, um ein „weißeres“ Erscheinungsbild zu erreichen.

Interessantes und Hilfreiches

Wie bereits erwähnt, gehört auch das ebenso seltene Element Iridium zur Gruppe der Platinmetalle und steht im Periodensystem direkt unter Rhodium. Iridium erlangte im Jahr 1980 Bedeutung bei der Frage nach dem Grund für das globale Massensterben zur Zeit der Kreide-Tertiär-Grenze vor 65 Millionen Jahren, von dem auch die bisher größten Landwirbeltiere, die Dinosaurier, betroffen waren. Lewis W. Alvarez (Nobelpreis für Physik 1968) und seinem Sohn Walter war es möglich, in der diesem Zeitraum zuzuordnenden Schicht einer Gesteinsformation in Gubbio (Italien) ungewöhnlich hohe Konzentrationen an insbesondere Iridium nachzuweisen (Stichwort: Iridium-Anomalie) [3]. Da ihre Ergebnisse auch mit Messungen an Sedimentgesteinen aus Dänemark übereinstimmten, und bekannt war, dass der Iridiumgehalt in Meteoriten und Asteroiden besonders hoch ist, stellten sie die Hypothese auf, dass der Einschlag eines großen Asteroiden der Auslöser für das Massensterben vor 65 Millionen Jahren war. Dies wurde erst viele Jahre später,

unter anderem durch die Identifikation des zugehörigen Einschlagskraters nahe der Yukatan-Halbinsel, akzeptiert. Der Gehalt an Rhodium in den zugehörigen Schichten – der auch stark erhöht ist – konnte ebenfalls als unterstützendes Argument herangezogen werden, da ein Rh/Ir-Verhältnis gefunden wurde, das dem Verhältnis der beiden Elemente im Kosmos entspricht [4].

Neben dieser geologischen Bedeutung des Elements Rhodium sei hier noch auf eine Anwendung im Rahmen der Analytischen Chemie hingewiesen. Wie bereits erwähnt, kommt Rhodium als Reinelement in Form des Isotops ^{103}Rh vor und besitzt einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$. Folglich eignet sich ^{103}Rh optimal für Untersuchungen im Rahmen der Kernspinresonanz-Spektroskopie. Leider findet die ^{103}Rh -NMR-Spektroskopie aufgrund der geringen Empfindlichkeit und der damit verbundenen langen Messzeiten bisher nur bedingt Anwendung. Andererseits können durch die Rh-Kopplung zu anderen Kernen oft wichtige Aussagen insbesondere in der Metallorganischen Chemie getroffen werden [5].

Der 3-Wege-Katalysator

Die Idee eines 3-Wege-Katalysators lässt sich bis zu einem Patent aus dem Jahr 1963 zurückverfolgen. Das Element Rhodium wurde 1975 als nützlicher Bestandteil identifiziert und ist seit 1979 essentieller Bestandteil im Automobilbereich. Grundsätzlich dient der 3-Wege-Katalysator der katalytischen Abgasbehandlung und sein Aufbau hat sich in den letzten Jahrzehnten kaum verändert: Der Abgasstrom wird durch ein Bauteil mit Wabenstruktur geleitet, wobei das gesamte Bauteil mit einem porösen Material, dem sogenannten „Washcoat“, beschichtet ist. Der Washcoat besteht aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (bis zu 85%) mit hoher spezifischer Oberfläche als Trägermaterial und meist einem Seltenerdoxid wie CeO_2 . Lediglich 1-2% des Washcoats fallen den katalytisch aktiven Metallen Platin, Palladium und Rhodium zu. Hierbei ist es möglich, Platin vollständig durch (billigeres) Palladium zu ersetzen, Rhodium muss allerdings tatsächlich als integraler Bestandteil angesehen werden. Als Grund hierfür wird die besondere Reaktivität des Rhodiums gegenüber NO an der Katalysatoroberfläche angesehen [6]. 80-90% des weltweiten Rhodium-Angebots werden von der Automobilindustrie beansprucht.

Aktuelle Forschung und Anwendung

Das Element Rhodium findet in der Homogenen Katalyse seine Anwendung. Industriell spielt es z.B. im Rahmen der Synthese von L-Menthol eine zentrale Rolle, da ein kationischer Rh^{I} -Komplex einen dort enthaltenen asymmetrischen

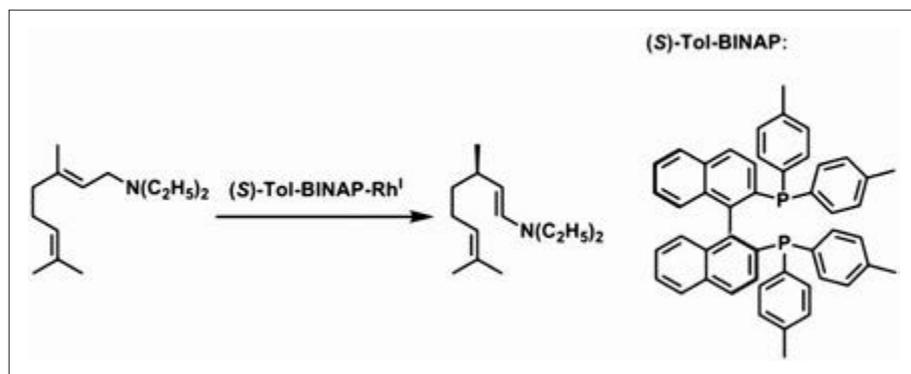


Abb. 2: Rhodium-katalysierte Isomerisierungsreaktion von *N,N*-Diethylgeranylamin zu (*R*)-Citronellalamin als Bestandteil der industriellen Mentholsynthese. (Thomas Braun, HU Berlin)

Isomerisierungsschritt mit einer extrem hohen Umsatzzahl von bis zu 400.000 (insgesamt; nach der Maximalzahl an Durchläufen) katalysiert (Abb. 2) [7]. Entsprechend hat Rhodium eine große Bedeutung für die kosmetische Industrie.

Dieser Reaktionsschritt ist ein Beispiel aus dem Bereich der katalytischen asymmetrischen Synthese, die auch im Allgemeinen eng mit dem Element Rhodium verknüpft ist. Hierbei sei erwähnt, dass seit Beginn der Forschungsbemühungen auf diesem Gebiet auch die beiden Platingruppenmetalle Ruthenium und Osmium eine große Rolle spielen. Die Bedeutung der Entwicklung stereoselektiver Katalysen – u.a. unter Verwendung von Rhodiumverbindungen – lässt sich daran ablesen, dass der Nobelpreis 2001 zur Hälfte an die Pioniere auf diesem Gebiet – William S. Knowles und Ryoji Noyori – für ihre Arbeiten im Rahmen chiral-katalysierter Hydrierungsreaktionen verliehen wurde. Der erste effiziente homogene Hydrierungskatalysator war der sogenannte Wil-

kinson-Komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)]_3$, benannt nach Geoffrey Wilkinson, dem Chemie-Nobelpreisträger des Jahres 1973.

Aus industrieller Sicht muss natürlich auch das Ostwald-Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure genannt werden: Zur Oxidation von Ammoniak durch Luftsauerstoff werden hier Platin/Rhodium-Netze als heterogene Katalysatoren eingesetzt. Des Weiteren werden metallorganische Rhodiumverbindungen großtechnisch als homogene Katalysatoren in der Hydroformylierung (Oxosynthese) von Olefinen verwendet. Auch im Monsanto-Prozess zur Synthese von Essigsäure ausgehend von Methanol und Kohlenmonoxid ist ein anionischer Rh^{I} -Komplex die katalytisch aktive Spezies.

Aus Sicht der Katalysatorforschung stehen auf dem Gebiet der Rhodiumchemie ebenfalls metallvermittelte Bindungsaktivierungsreaktionen im Vordergrund. Einige Beispiele sollen im Folgenden kurz erwähnt werden: Von der Arbeitsgruppe um Hartwig konnte beispielsweise gezeigt werden, dass ein Rh^{I} -hydroxido-Katalysatorvorläufer in Kombination mit sterisch anspruchsvollen Bisphosphanliganden dazu in der Lage ist, aromatische C–H-Bindungen zu aktivieren und in einer Reaktion mit Silanen zu silylieren (Abb. 3, Gleichung (1)) [9]. Auch die katalytische Borylierung von C–H-Bindungen mit Hilfe von Iridium- und Rhodiumverbindungen hat in den letzten Jahren verstärkt Eingang

in die Synthesechemie gefunden und ist u.a. mit den Namen Marder, Hartwig und Smith verknüpft [10]. Ein weiteres, potentiell auch großtechnisch interessantes Beispiel für eine Rhodium-vermittelte C–H-Aktivierungsreaktion ist die vor kurzem erschienene Arbeit der Gruppen um Cundari und Gunnoe: Hier wurde mit Hilfe eines elektronenarmen Rh^{I} -Komplexes in Kombination mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ als Oxidationsmittel ein direkter Weg zur Synthese von Styrol ausgehend von Benzol und Ethen gefunden (Abb. 3, Gleichung (2)) [11].

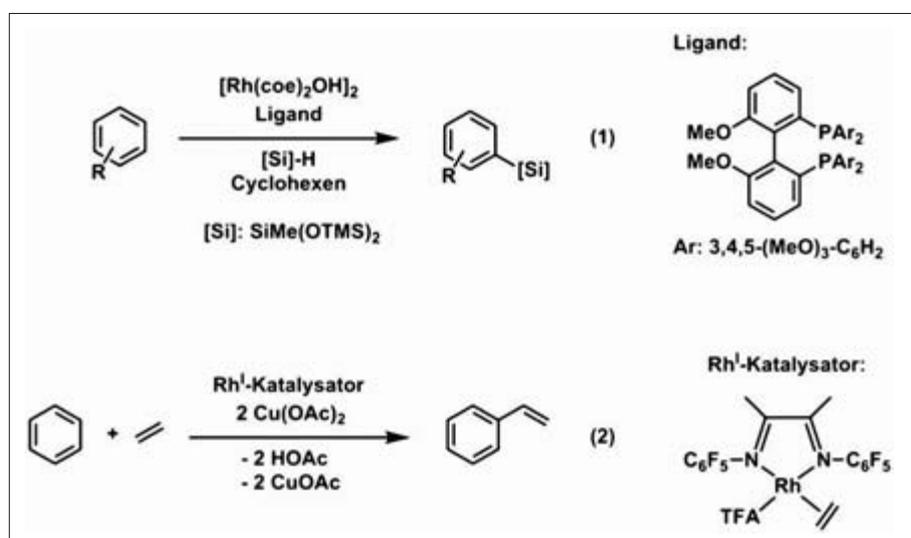
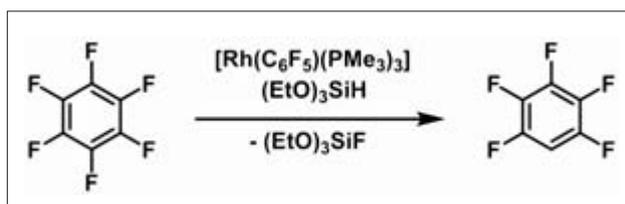


Abb. 3: C–H-Bindungsaktivierung mit Rh^{I} -Komplexen. (Thomas Braun, HU Berlin)

In Matrixstudien konnten Perutz *et al.* zeigen, dass der Rh^I-Komplex [Rh(C₅H₅)(PMe₃)] dazu in der Lage ist, Methan zu aktivieren [12]. Der Gruppe um Brookhart wiederum gelang durch Protonierung des Methylliganden eines Rh^I-Pinzettenkomplexes die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines nichtklassischen Methankomplexes [13]. Eine katalytische Hydrodefluorierung – also die Umwandlung einer C–F- in eine C–H-Bindung – erreichten Milstein *et al.* mit der Rh^I-Verbindung [Rh(C₆F₅)(PMe₃)₃] und (EtO)₃SiH als Hydridquelle (Abb. 4) [14]. Im Rahmen einer S–F-Bindungsaktivierung konnten wiederum Rh^I-Hydridokomplexe erfolgreich für den katalytischen Abbau des Treibhausgases SF₆ unter sehr milden Bedingungen eingesetzt werden [15]. Dabei wurden Phosphane und Hydrosilane eingesetzt, um die Schwefel- und Fluoratome der SF₆-Moleküle selektiv in nicht-gasförmigen und ungiftigen Produkten zu binden.



Aktuell rückt Rhodium auch in den Fokus der Medizinischen Chemie, da erkannt wurde, dass Verbindungen dieses Elements interessante therapeutische Wirkungen entfalten können. Hierbei sei zu erwähnen, dass die bisherigen Studien auf diesem Gebiet insbesondere auf die Platingruppenmetalle Platin (Stichwort: *cis*-Platin als Anti-Krebs-Therapeutikum) und Ruthenium aufbauen. Durch gezielte Ligandentwicklung konnte gezeigt werden, dass auch Rhodiumverbindungen hinreichend labil sein können, um eine biologische Aktivität zu zeigen. So konnte mit [Rh(ppy)₂(H₂O)₂]⁺ (ppy = 2-Phenylpyridin) ein kationischer Rh^{III}-Komplex identifiziert werden, der die β-Amyloid-Aggregation effizient verhindert, was ihn zu einer potenten Verbindung im Rahmen der Alzheimer-Therapie macht. Dirhodium(II)-Komplexe (Rh₂⁴⁺) wurden schon früh als mögliche Anti-Krebs-Therapeutika ins Gespräch gebracht, und aktuelle Forschungsergebnisse konnten deren Potential bekräftigen und sogar erweitern [16].

Abb. 4: C–F-Bindungsaktivierung mit Rh^I-Komplexen. (Thomas Braun, HU Berlin)

LITERATUR

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Elsevier, Oxford, **1997**, S. 1115.
- [2] W. P. Griffith, *Platinum Metals Rev.* **2003**, *47*, 175.
- [3] L. W. Alvarez, W. Alvarez, F. Asaro, H. V. Michel, *Science* **1980**, *208*, 1095.
- [4] G. I. Bekov, V. S. Letokhov, V. N. Radaev, D. D. Badyukov, M. A. Nazarov, *Nature* **1988**, *332*, 146.
- [5] L. Öhrström, *Nature Chem.* **2016**, *8*, 90.
- [6] M. Shelef, G. W. Graham, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **1994**, *36*, 433.
- [7] K. Sumi, H. Kumobayashi, *Topics Organomet. Chem.* **2004**, *6*, 63.
- [8] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
- [9] C. Cheng, J. F. Hartwig, *Science* **2014**, *343*, 853.
- [10] I. A. I. Mkhaldid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890.
- [11] B. A. Vaughan, M. S. Webster-Gardiner, T. R. Cundari, T. B. Gunnoe, *Science* **2015**, *348*, 421.
- [12] M. G. Partridge, A. McCamley, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3519.
- [13] W. H. Bernskoetter, C. K. Schauer, K. I. Goldberg, M. Brookhart, *Science* **2009**, *326*, 553.
- [14] M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359.
- [15] L. Zámotná, T. Braun, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10798.
- [16] D.-L. Ma, M. Wang, Z. Mao, C. Yang, C.-T. Ng, C.-H. Leung, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2762.

Nickel – nicht nur ein Legierungsbestandteil

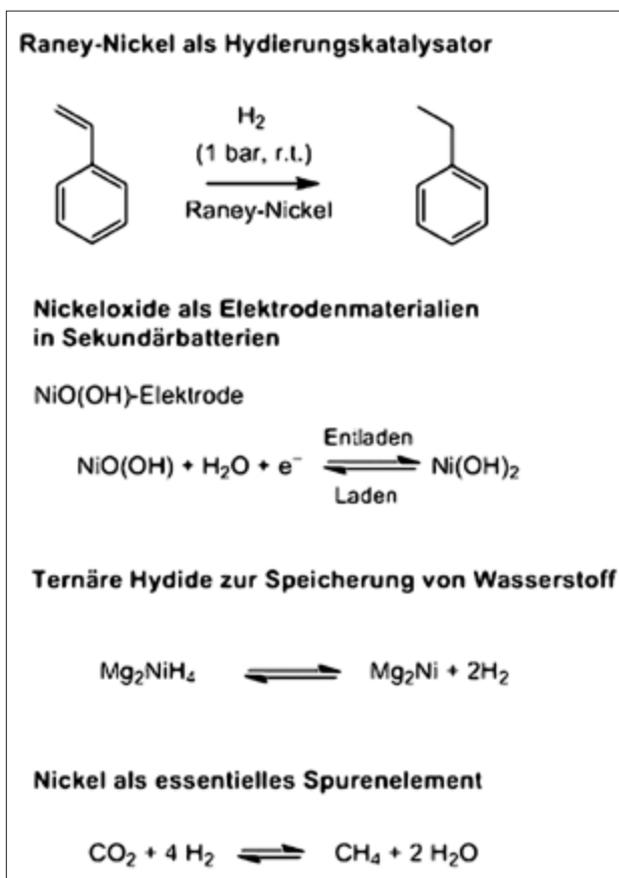


Autor:

Prof. Dr. Berthold Kersting
Institut für Anorganische Chemie
Universität Leipzig

Nickel wurde erstmals 1751 von A. F. Cronstedt entdeckt. In der Erdkruste kommt das Übergangselement gebunden in Form sulfidischer, arsenidischer oder oxidischer Erze vor (z.B. nickelhaltiger Magnetkies (*Pyrrhotin*, Fe_{1-x}S ; *Pentlandit*, $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$; *Rotnickelkies*, (NiAs) [1]). Der Erdkern enthält das Nickel dagegen in gediegener Form. Zur Darstellung von

Nickel werden seine Erze an der Luft geröstet. Das dabei entstehende Nickel(II)oxid wird anschließend mit Kohlenstoff zum Metall reduziert, welches durch den *Mond*-Prozess (Pyrolyse von $\text{Ni}(\text{CO})_4$) oder elektrochemisch weiter aufgereinigt werden kann. Nickel wird hauptsächlich für die Herstellung von Legierungen verwendet (z.B. rostfreier Stahl, Monelmetall, Cupronickel). Galvanisch aufgetragenes Nickel dient als Schutzschicht für andere Metalle. In feinverteilter Form findet es auch Anwendung als Hydrierungskatalysator. Von den Verbindungen des Nickels seien das Oxid $\text{NiO}(\text{OH})$ und die binären und ternären Hydride genannt, die als Elektrodenmaterialien in Nickelbatterien Verwendung finden. Einige wichtige Anwendungen des Nickels sind in Abb. 1 vorgestellt.



Feinverteilt Nickel als Katalysatormaterial

Es ist schon recht lange bekannt, dass Nickel in feinverteilter Form ein hochaktiver Hydrierungskatalysator ist [2]. Laugt man z.B. Aluminium aus binären NiAl -Legierungen aus, erhält man schwammartiges Raney-Nickel, ein Skelett-Katalysator, dessen poröse Struktur und große Oberfläche wesentlich zur katalytischen Wirksamkeit beitragen. Raney-Nickel ist im Gegensatz zu kompakten Nickelmetall pyrophor, weshalb man es unter Schutzgasatmosphäre handhaben muss. In Labor und Technik wird es für die Hydrierung von nicht-aromatischen C-C-Mehrfachverbindungen bei Zimmertemperatur eingesetzt. Auch selektive Hydrierungen, z.B. von Styren zu Ethylbenzol, werden so ermöglicht [3]. Angesichts dieser Tatsache überrascht es nicht, dass der Nanostrukturierung von Nickel und nickelhaltigen Verbindungen gegenwärtig viel Aufmerksamkeit gewidmet wird [4]. Ein spektakuläres Ergebnis konnte die Arbeitsgruppe um Bein berichten. Ihnen gelang die Synthese von einheitlichen, 1,5-3,8 nm großen $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ -Nanopartikeln, die sich in der elektrolytischen Wasseroxidation als 10-mal effektivere Elektrokatalysatoren als herkömmliche Nickeloxid-Materialien erwiesen [5].

Abb. 1: Bedeutende Verbindungen des Nickels
(Berthold Kersting, Universität Leipzig)

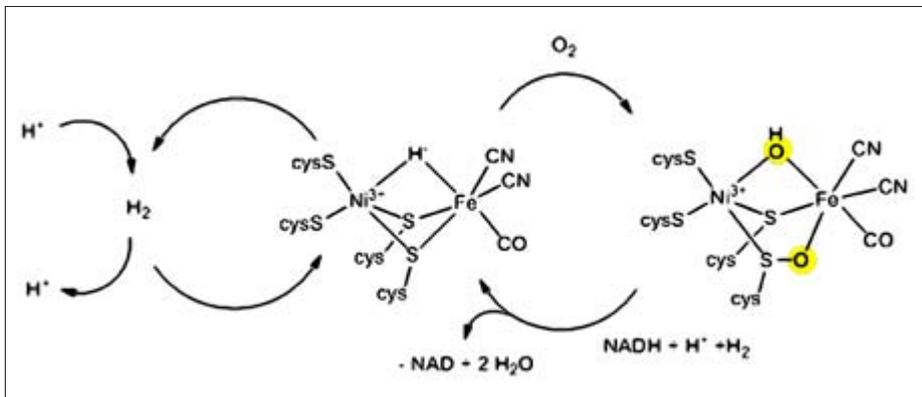


Abb. 2: Struktur des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenase in der reduzierten und oxidierten Form (Berthold Kersting, Universität Leipzig)

Die Suche nach effizienten Speichermedien für Wasserstoff ist ebenfalls ein hochaktuelles Forschungsziel. Kompaktes Nickel selbst ist zwar wenig geeignet, da es im Gegensatz zum Palladium den Wasserstoff nur unter sehr hohem Druck absorbiert. Es gibt jedoch ein analoges Hydrid Mg_2NiH_4 , das Wasserstoff reversibel auf- und abspalten kann, und aufgrund seines geringeren Gewichts als alternatives Speichermedium diskutiert wird [6].

Nickel als Energie- und Wasserstoffspeichermedium

Nickel bildet zahlreiche Komplexverbindungen mit einer Vielzahl von Oxidationsstufen (–I bis +IV), wobei in wässriger Lösung die Oxidationszahl +II dominiert [1]. Der dreiwertige Zustand ist recht selten, und praktisch nur mit harten, wenig polarisierbaren Bindungspartnern (O^{2-} , F^-) oder speziellen, makrozyklischen Komplexliganden zugänglich. Als technologisch wichtiges Beispiel sei das schwarze, wasserhaltige Oxid $\text{Ni}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$ erwähnt, das in wiederaufladbaren Sekundärbatterien (NiCd-Akkumulator bzw. umweltfreundlicher Nickel-Metallhydrid-Akkumulator) eingesetzt wird. Die Verbindung kann durch Oxidation mit Hypobromit in alkalischer Lösung hergestellt werden, und ist ein starkes Oxidationsmittel, das aus Salzsäure Cl_2 freisetzt. Die Zellspannung des MH-Ni-Akkus (ca. 1.25 V) ist jedoch etwas kleiner als die der Trockenbatterie (1.5 V), und für das Wiederaufladen sind daher spezielle Ladegeräte notwendig.

Nickel als essentielles Spurenelement

Die biologische Bedeutung des Nickels wurde lange übersehen, bis sich in den siebziger Jahren zeigte, dass in Spuren gelöstes Nickel die durch Archäobakterien vermittelte Reduktion von Kohlendioxid mit Wasserstoff zu Methan und Wasser fördert [7]. Seitdem wurde Nickel in mehreren wichtigen Enzymtypen gefunden, wobei zurzeit den sauerstofftoleranten NiFe-Hydrogenasen hinsichtlich einer möglichen biotechnologischen Gewinnung von Wasserstoff besondere Aufmerksamkeit zuteil wird [8]. Bislang fehlten Informationen über den Mechanismus der Inhibierung des Enzyms durch molekularen Sauerstoff. Jetzt zeigte sich, wie das Enzym in den inaktiven Zustand überführt wird [9]. Überraschender Befund: Der Sauerstoff wird in den NiFe-Cluster in Form verbrückender Hydroxid und Sulfenat-Liganden eingebaut. Diese Informationen können jetzt zur Entwicklung neuer biomimetischer Katalysatoren, die Umwandlungen von H_2 in Gegenwart von O_2 vermitteln, herangezogen werden.

LITERATUR

- [1] A. F. Holleman, N. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, 2007, S. 1709 ff.
- [2] M. Raney. „Method of producing Finely Divided Nickel“, US Patent 1628190, erteilt am 10.05.1927.
- [3] K. Schwetlick, *Organikum*, 24. Aufl., Wiley VCH, 2015.
- [4] D. H. Chen, S. H. Wu, *Chem. Mater.* 2000, 12, 1354.
- [5] K. Fominykh, P. Chernev, I. Zaharieva, J. Sicklinger, G. Stefanic, M. Döblinger, A. Müller, A. Pokharel, S. Böcklein, C. Scheu, T. Bein, D. Fattakhova-Rohlfing, *ACS Nano*, 2015, 9, 5180.
- [6] R. Martínez-Coronado, M. Retuerto, B. Torres, M.J. Martínez-Lope, M.T. Fernández-Díaz, J.A. Alonso, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, 38, 5738.
- [7] P. Schönheit, J. Moll, R. K. Thauer, *Arch. Microbiol.* 1979, 123, 105.
- [8] M. Y. Darensbourg, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 994.
- [9] M. Horch, L. Lauterbach, M. A. Mroginski, P. Hildebrandt, O. Lenz, I. Zebger, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 2555.

Palladium – der Star unter den Katalysatoren



Autor:

Prof. Dr. Axel Klein

Department für Chemie, Institut für
Anorganische Chemie, Universität zu Köln

Die Entdeckung

Die Entdeckung des Elements Palladium fällt mit dem Jahr 1802 in den Beginn einer Phase von 1800 bis 1830, in der 22 neue Elemente in das Periodensystem „gefüllt“ werden konnten. William Hyde Wollaston entdeckte das Metall aus der sogenannten 4d-Übergangsmetall-Reihe in Platin-Erzen aus Südamerika (Abb. 1, links). Diese Erze, die von F. De Ulloa 1736 in Kolumbien entdeckt wurden und in Mengen von bis zu 10% neben dem Hauptbestandteil Platin das vergesellschaftete Palladium und in weiteren kleinen Mengen auch die weiteren Elemente der sogenannten „Platingruppe“, Rh, Ir, und Os enthalten, wurden von Wollaston im Grunde erstmals korrekt chemisch analysiert [1,2]. Stark verbesserte chemische Trenn- und Analysenmethoden ermöglichten zu Beginn des 19. Jahrhunderts das Auffinden von einzelnen Elementen in einem Verbund vergesellschafteter Elemente

oder als Spuren in Erzen mit einer Hauptkomponente. Ihre Krönung erfuhr diese bewundernswerte Chemie mit der Entdeckung der Selten-Erd-Elemente nur wenig später. Wollaston benannte das neue Element nach dem 1802 entdeckten Asteroiden Pallas (Abb. 1, Mitte) und fügt sich damit in die für uns alchimistisch anmutende Tradition ein, chemische Elemente einem Himmelsgestirn (Sonne, Planeten und Monde) beizuordnen. Der Name Pallas geht auf niemand geringeren als auf Pallas Athene zurück, Tochter des Zeus und Hüterin der Wissenschaft (Abb. 1, rechts).

Das Katalyse-Element

Pallas ist einer der größten Asteroiden in unserem Sonnensystem und beherbergte anscheinend in den 1930er und 40er Jahren üble Raumpiraten, was in zwei bedeutenden Comic Strips (Buck Rodgers und Captain Future) festgehalten wurde. Die Chemie des Palladiums war bis zu jenen Zeiten weit weniger spannend. Nachdem im 19. und bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts die grundlegende Chemie des Palladiums erforscht war, erhielt das Element erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts seine Bedeutung als Katalysator in der organischen Chemie. 1946 noch musste der heute in Hydrierungen und diversen C-C-Kopplungen unersetzbare Pd/C-Katalysator noch selbst hergestellt werden [4]. Aber



Abb. 1: a (links): Metallisches Palladium (MaterialsScientist (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Palladium_1-noReflection.jpg), „Palladium 1-noReflection“, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode>)

b (mitte): Sein „Namensgeber“, der Asteroid Pallas (Aufnahme des Hubble-Teleskops 2007 [3])

c (rechts): Pallas Athene in einem Bildnis von Paris Bordone (1500-1571) zusammen mit Hephaistos, dem mythologischen Patron der Ingenieure (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Athena_Scorning_the_Advances_of_Hephaestus.jpg), „Athena Scorning the Advances of Hephaestus“, als gemeinfrei gekennzeichnet).

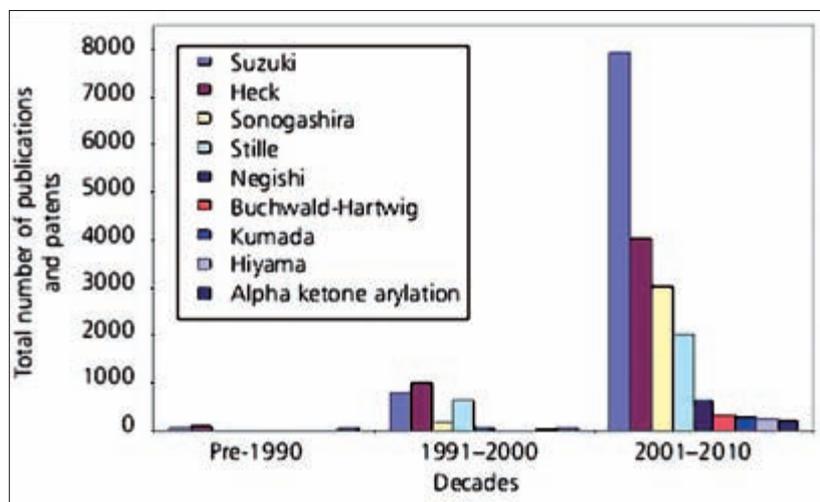


Abb. 2: Anzahl der Publikationen und Patente zu C-C Kreuz-Kupplungs-Katalysen durch Elemente der Platingruppe (PGM) (aus Ref. [5b]).

spätestens mit der Entdeckung der homogenen Pd-katalysierten Kreuz-Kopplungen durch R. Heck, E. Negishi, A. Suzuki, M. Kumada, N. Miyaoura, J. K. Stille u.a. boomte der Einsatz von Palladium in der Chemie (Abb. 2). Die ersten drei genannten erhielten 2010 dafür den Chemie-Nobelpreis [5]. Ähnlich spektakulär und erfolgreich verlief die Entwicklung im Bereich der Verwendung von Pd-Nanopartikel in der heterogenen Katalyse [6].

Palladium ist so effektiv bei manchen dieser homogenen Kreuzkopplungs-Reaktionen, dass schon Spuren von Palladium im eingesetzten Katalysatormaterial (hier, ein Eisen(III)-Komplex, siehe Vergesellschaftung von Elementen) für ansprechende Ausbeuten ausreichend sein können [7]. Bei der derzeit sehr angesagten Suche nach billigen 3d-Elementen als Ersatz für das recht teure Palladium oder gar dem angestrebten Verzicht auf Übergangsmetalle bei homogenen

Kreuzkopplungskatalysen ist bei entsprechenden Erfolgsmeldungen also Vorsicht angebracht bezüglich des berichteten und des „wahren“ Katalysators.

Mechanistisch gesehen überwiegen bei der Beschreibung dieser Katalysen die lehrbuchbekannten Oxidationsstufen 0, +II und +IV, sowie die Oxidative Addition, die Transmetallierung und die Reduktive Eliminierung (Abb. 3, links). Neuere Untersuchungen zeigen aber ein vielfältigeres Bild, viele weitere Reaktionstypen wurden gefunden und die scheinbar exotischen Oxidationsstufen +I und +III gewinnen an Bedeutung (Abb. 3, rechts) [8-10].

Das berühmte Palladium-H-System

Der Asteroid Pallas hat eine sehr exzentrische Bahn, was eine gute Beobachtung bisher verhindert hat (man beachte die recht schlecht aufgelöste Hubble-Aufnahme in Abb. 1, Mitte). Ebenso exzentrisch mutete lange Zeit die besondere Wechselwirkung von elementarem Palladium und Wasserstoff an, die es Pd erlaubt, große Mengen an Diwasserstoff aufzunehmen und reversibel wieder abzugeben. Heute ist klar, dass Pd den Wasserstoff unter Mischkristallverfestigung in sein Kristallgitter einlagert, es sich dabei also eher um eine Pd/H-Legierung mit maximalem H-Gehalt entsprechend $\text{PdH}_{0,75}$ als um ein Hydrid handelt [11]. Sehr viel wichtiger dabei sind aber unzählige Anwendungen dieses Phänomens zur Aktivierung, Trennung und Speicherung von H_2 [12]. Das Pd- H_2 - bzw. Pd- D_2 / D_2O -System steht aber auch für ein schwieriges Kapitel der jüngeren Wissenschaftsgeschichte, die so-

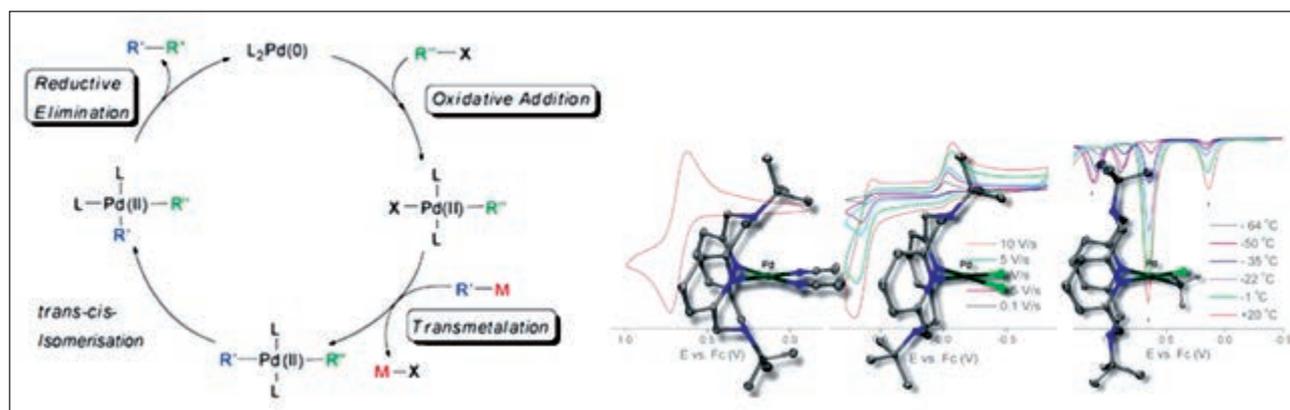


Abb. 3: Klassische Reaktionssequenzen in Pd-katalysierten Kreuz-Kopplungs-Reaktionen (rechts); aus Ref [8] und Pd(III)-Komplexe mit konformativ flexiblen tetradentaten Pyridinophan-Liganden (aus Ref. [10]).

genannte kalte Fusion und deren Postulierung 1989 durch S. Pons und M. Fleischmann. Den von ihnen entdeckten Effekt einer Überschuss-Wärme bei der Elektrolyse von schwerem Wasser an einer Palladium-Kathode erklärten die beiden mit kernchemischen Prozessen, eben einer Fusion. Die beiden witterten eine Sensation und veröffentlichten ihre Vermutung, konnten aber, wie später viele andere Gruppen auch, keine überzeugende experimentelle Evidenz liefern. Das United States Department of Energy (DOE) kam 1989 und 2003 nochmalig zu dem Schluss, dass es sich hierbei um pathologische Wissenschaft (im Sinne von I. Langmuir) handelt, ein Urteil, das in der Wissenschaftswelt überwiegend geteilt wird.

Hauptverwendung von Palladium

Wie bei den meisten Elementen stehen für ChemikerInnen natürlich die Chemie, die Katalyse und die phantastischen Materialien im Vordergrund, die dieses Element ermöglicht, die Hauptverwendung ist jedoch meist schnöder technischer Art. Das ist beim Palladium nur teilweise so. Hauptabnehmer der heute im Wesentlichen in Südafrika und Russland geförderten bzw. aus der Cu-Raffination (Anoden-Schlamm) stammenden Pd-Mengen sind die Autoabgaskatalysatoren unserer PKWs (ca. 65%). Die Chemie, die hinter der heterogen-katalytischen Konversion von CO, NO_x, O₂ und KW zu CO₂, N₂ und H₂O steht, ist detailreich und weiterhin Gegenstand spannender Untersuchungen wie etwa der Anwendung von sogenannten metalorganic frameworks (MOFs) für die Pd-katalysierte CO-Oxidation (Abb. 4) [12].

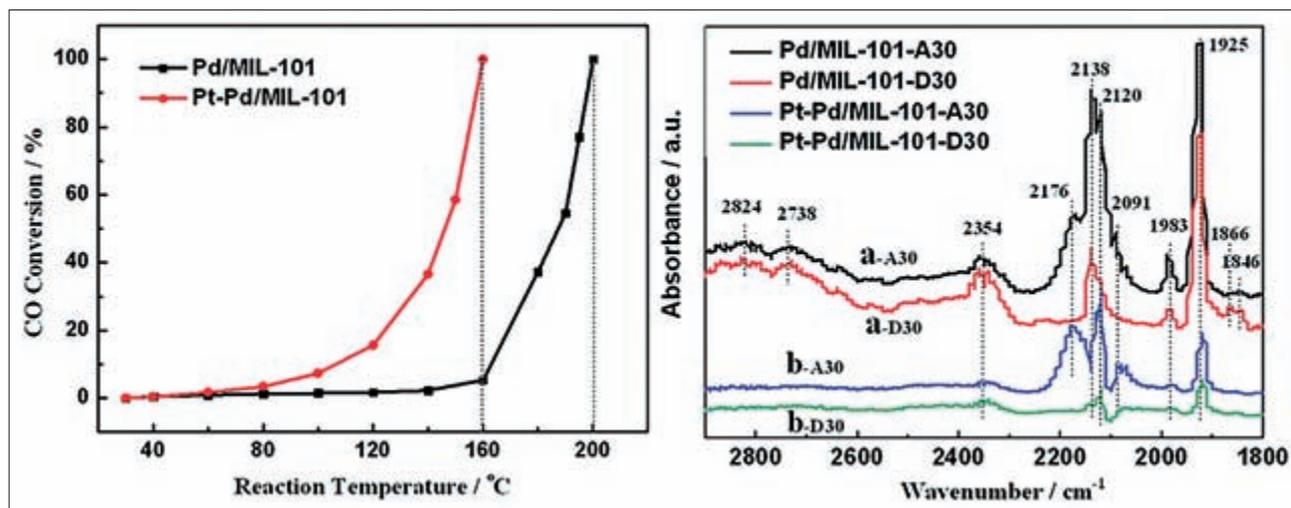


Abb. 4: a (links): CO-Oxidation an Pd/MIL-101- (Pd 5%, 10 mg) und Pt-Pd/MIL-101-Katalysatoren (Pd 1.8%, Pt 3.2%, 10 mg) b (rechts): DRIFT-Spektren von adsorbiertem CO an (a) Pd/MIL-101 und (b) Pt-Pd/MIL-101 (aus ref. [12]).

LITERATUR

- [1] W. A. Lampadius, Die neuern Fortschritte im Gebiete der gesamten Hüttenkunde, Engelhardt, Freiberg **1839**, S. 104 f.
- [2] L. Gmelin, Handbuch de Chemie, 3. Band, Winter, Heidelberg **1844**, S. 771 f.
- [3] B. E. Schmidt, P. C. Thomas, J. M. Bauer, J.-Y. Li, L. A. McFadden, J. M. Parker, A. S. Rivkin, C. T. Russell, S. A. Stern, Lunar Planet. Sci. XXXIX, **2008**, 1391, 2502.
- [4] R. Ozinga, *Organic Synthesis* **1946**, 26, 77-82.
- [5] (a) C. C. C. Johansson Seechurn, A. Deangelis, T. J. Colacot, in T. J. Colacot (ed.), *New Trends in Cross-Coupling: Theory and Applications*, RSC Catalysis Series No. 21, Royal Society of Chemistry, Cambridge UK **2015**, Kapitel 1; (b) T. J. Colacot, *Plat. Met. Rev.* **2011**, 55, 84-90.
- [6] J. Cookson, *Plat. Met. Rev.* **2012**, 56, 83-98.
- [7] S. Handa, Y. Wang, F. Gallow, B. H. Lipshutz, *Science* **2015**, 349, 1087-1091.
- [8] C. E. I. Knappke, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4948-4962.
- [9] Q. Liu, X. Dong, J. Li, J. Xiao, Y. Dong, H. Liu, *ACS Catal.* **2015**, 5, 6111-6137.
- [10] J. R. Khusnutdinova, N. P. Rath, L. M. Mirica, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 13112-13129.
- [11] (a) S. Li, Y.-Z. Chen, Y.-K. Cao, F. Liu, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* **2016**, 29, 120-128; (b) S. K. Konda, A. Chen, *Mater. Today* **2016**, 19, 100-108.
- [12] Y. Zhou, Z. Wang, C. Liu, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 69-81.

Sepia, Sonnenbräune und Stromkabel – Kupfer ist überall!

Sepia-Tintenfische schwimmen mit blauem Blut dank Häemocyanin, dessen Schwester-Enzym Tyrosinase für die Bräunung von Haut, Haaren, Federn und Obst verantwortlich ist. Auf der technischen Seite hat Kupfer die menschliche Zivilisation seit 10000 Jahren begleitet, von den ersten Schwertern bis zu den heutigen Koaxial-Stromkabeln und Handys.

Die Verwendung von Kupfer leitete vor 10000 Jahren das Ende der Steinzeit ein. In Ägypten und Mesopotamien wurde Kupfererz gefördert und verhüttet, um das edle Metall für Werkzeuge und Schmuck zu gewinnen. Bereits Ötzi führte ein Kupferbeil mit sich. Dies gelang, weil Kupfer edel ist: Zuerst verwendeten die Menschen natürlich vorkommendes gediegenes Kupfer, bis sie dann in kleinen Öfen mit Holzkohle Kupfererze zu verhütten begannen.

Die Legierung mit Zinn markiert um 3000 v. Chr. den Anfang der Bronzezeit, als die Kupferlegierung für die Waffenherstellung, aber auch für Kunstobjekte, Münzen und Gefäße genutzt wurde. Reines Kupfer ist sehr weich, in Kombination mit Zinn ist es besser für Waffen und Werkzeuge verwendbar. Noch heute werden Bronzelegierungen überall dort eingesetzt, wo Korrosionsbeständigkeit, Verschleißfestigkeit und hohe Elastizität benötigt werden; das reicht von Gleitlagern und Schneckengetrieben bis zur berühmten Glockenbronze. Reines Kupfer besitzt nach Silber die beste

Autoren:

Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis
Institut für Anorganische Chemie,
Rheinisch-Westfälische Technische
Hochschule Aachen



Dr. Alexander Hoffmann
Institut für Anorganische Chemie,
Rheinisch-Westfälische Technische
Hochschule Aachen



elektrische Leitfähigkeit, so dass es in der modernen Elektronikindustrie unverzichtbarer Bestandteil der meisten Kabel ist, z.B. für Transformatorwicklungen und Überlandleitungen, aber auch Stromkabel im Haushalt. Daneben reicht die Breite der Anwendungen von korrosionsbeständigen Regenrinnen und Dächern bis zur Mikroelektronik: Ein durchschnittliches Handy enthält 8.25 g Kupfer. In Legierung mit Zink erhält man Messing, das heute wegen seiner Härte, guten elektrischen Leitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit für Antennen und Armaturen, aber auch Musikinstrumente häufig genutzt wird.

In der Natur wird Kupfer noch viel länger für den Elektronentransfer und den Sauerstofftransport eingesetzt: Schon

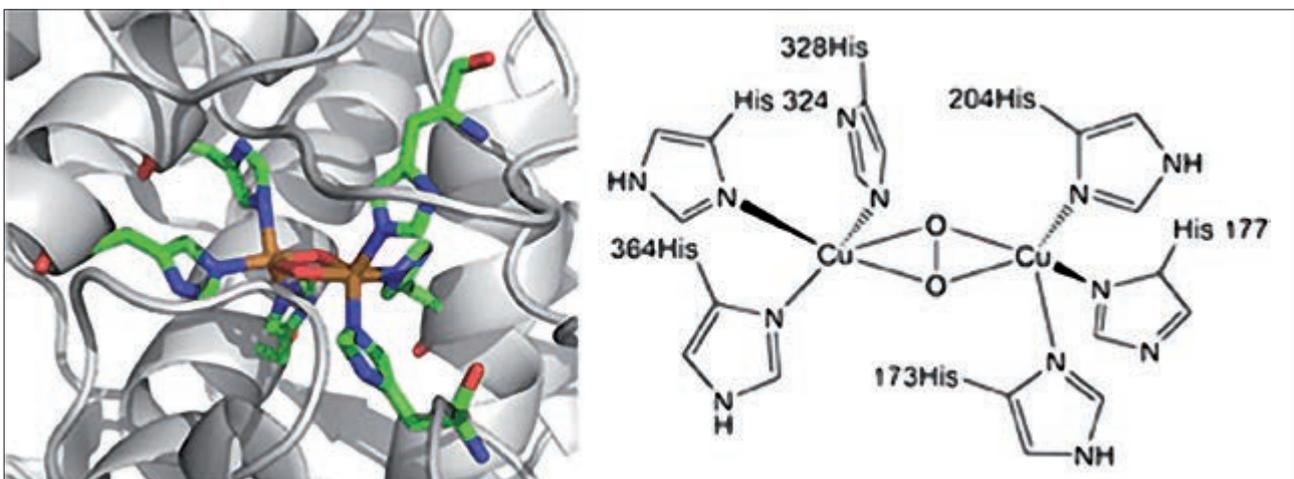


Abb. 1: Dikupferperoxo-Zentrum im Häemocyanin des großen Octopusses [1] (Alexander Hoffman, RWTH Aachen).

vor einer Milliarde Jahren verwendeten erste Organismen ein Protein mit zweikernigen Kupfereinheiten – das Hämocyanin, welches den Sauerstoff aus den Atmungsorganen von Weichtieren und Kopffüßlern in die Muskeln transportiert. Jede Krabbe, Spinne oder Schnecke krabbelt also mithilfe des blauen Bluts, einem Dikupferperoxo-Komplex, der auf jeder Seite von drei Histidinen koordiniert ist (Abb. 1). Bei jedem Atmungsvorgang wird also das Dikupferzentrum mit Sauerstoff beladen, das Sauerstoffmolekül zum Peroxid reduziert, zum Muskel transportiert und dort dann wieder abgegeben.

Evolutionär ist dieser Sauerstofftransporter genauso alt wie das Hämoglobin, mit dem die Säugetiere arbeiten. Das Hämocyanin hat einen Doppelgänger, der, bezogen auf das bioorganische Zentrum, sehr ähnlich aussieht, aber den Sauerstoff nicht nur transportiert, sondern für weitere Reaktionen aktiviert. Dies ist die Tyrosinase, die jedes Lebewesen enthält, das kein Albino ist. Sie vermittelt die Oxidation der essentiellen Aminosäure Tyrosin zum Dopachinon, welches dann weiterreagiert zum Farbpigment Melanin, das unsere Haut und Haare färbt (Abb. 2). Auch die Tinte des Tintenfisches und unsere Leberflecke bestehen aus Melanin, welches in der Evolution des Menschen eine wichtige Rolle bei dem Schutz gegen UV-Strahlung gespielt hat. Des Weiteren werden auch die Bräunung von Obst und Gemüse sowie die Bildung vieler Weinaromen durch Tyrosinase hervorgerufen. Diese Bräunungsprozesse dienen eigentlich als Fraßschutz, sind aber heute meist unerwünscht.

In der bioanorganischen Chemie möchte man nun aus den Prinzipien der Natur lernen, und das Wirkungsprinzip der Tyrosinase auf niedermolekulare Katalysatoren übertragen. Sauerstoff ist das günstigste Oxidationsmittel, wobei die Herausforderung darin liegt, die Oxidationskraft selektiv zu nutzen, also nicht das Substrat zu verbrennen, sondern gezielt eine Hydroxygruppe an einer definierten Position einzubauen. Hier zeigte sich, dass maßgeschneidertes Design der Kupferumgebung essentiell ist, um die effiziente katalytische Hydroxylierung von Phenolen zu vermitteln [2,3]. Die natürliche Umgebung des Histidins kann also mit Pyridin-, Pyrazol- oder Amingruppen nachgebildet werden. So kann der Chemiker das aktive Zentrum der Tyrosinase isoliert betrachten und durch kleine Veränderungen studieren, wie die Reaktivität gesteuert werden kann, um langfristig intelligente und milde Oxidationskatalysatoren zu erhalten.

Da Kupfer sehr leicht den Oxidationsstufenwechsel zwischen +I und +II meistert, werden einige Kupfer-Proteine auch für den biologischen Elektronentransfer verwendet. So z.B. vermittelt das blaue Azurin wichtige Elektronentransferschritte in der Photosynthese, während die Cytochrom-c-Oxidase gemeinsam mit Eisen den Elektronentransfer im letzten Schritt der Atmungskette durchführt. Ohne Kupfer könnten wir also nicht den Sauerstoff aus der Atmung verarbeiten.

Solche Elektronentransferreaktionen sind von grundlegendem Interesse, um Elektronentransportketten zu verstehen

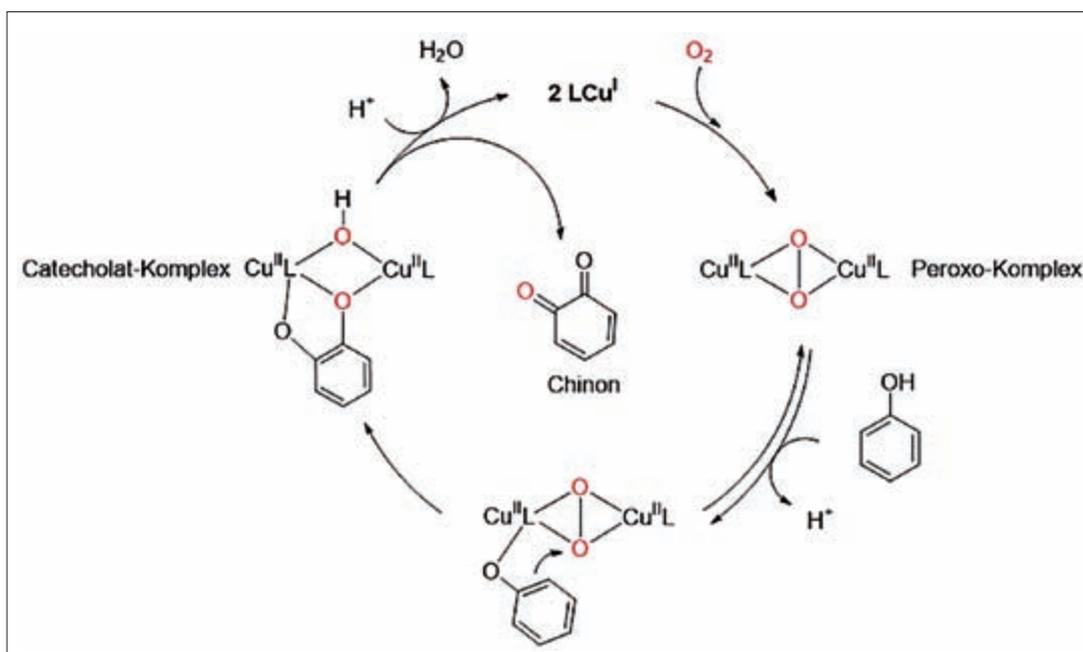


Abb. 2: Katalytische Hydroxylierung zum Catechol und Oxidation zum Chinon (Alexander Hoffman, RWTH Aachen).

und nachzuahmen. Viele Kupferkomplexe können nämlich unter Lichteinwirkung Elektronen an die direkten Nachbarn, also die Ligandenumgebung, abgeben. Daher werden aktuell gerade viele Kupferkomplexe intensiv photochemisch studiert [4,5]. Bei sogenannten Charge-Transfer-Prozessen werden Kupferkomplexe mit Licht angeregt, und ein Elektron springt auf den Liganden. Das verbleibende Kupfer(II)-Zentrum relaxiert ein wenig und konserviert so einen ladungs-

getrennten Zustand. Diese Fähigkeit ist wichtig, um für neue Solarzellen günstige Photosensibilisatoren zu entwickeln.

Das Element Kupfer ist also seit Jahrmillionen Impulsgeber des biologischen und zivilisatorischen Fortschritts und wird uns auch in den nächsten Jahrzehnten mit neuen Anwendungen überraschen – ein wahrer Katalysator der Moderne!

LITERATUR:

- [1] M. E. Cuff, K. I. Miller, K.E. van Holde, W. A. Hendrickson, Crystal structure of a functional unit from Octopus hemocyanin, *Mol. Biol.* 1998, 278, 855.
- [2] M. Rolff, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tuzcek, Copper–O₂ reactivity of tyrosinase models towards external monophenolic substrates: molecular mechanism and comparison with the enzyme, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 4077.
- [3] A. Hoffmann, C. Citek, S. Binder, A. Goos, M. Rübhausen, O. Troeppner, I. Ivanović-Burmazović, E. C. Wasinger, T. D. P. Stack, S. Herres-Pawlis, Catalytic Phenol Hydroxylation with Dioxygen: Extension of the Tyrosinase Mechanism Beyond the Protein Matrix, *Angew. Chem.* 2013, 125, 5508 - 5512; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 5398 – 5401.
- [4] M. W. Mara, K. A. Fransted, L. X. Chen, Interplays of excited state structures and dynamics in copper(I) diimine complexes: Implications and perspectives, *Coord. Chem. Rev.* 2015, 282-283, 2-18.
- [5] B. Dicke, A. Hoffmann, J. Stanek, M. S. Rampp, B. Grimm-Lebsanft, F. Biebl, D. Rukser, B. Maerz, D. Göries, M. Naumova, M. Biednov, G. Neuber, A. Wetzel, S. M. Hofmann, P. Roedig, A. Meents, J. Bielecki, J. Andreasson, K. R. Beyerlein, H. N. Chapman, C. Bressler, W. Zinth, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Nature Chem.* 2018, 10, 355–362.

Gold – viel mehr als Schmuck und Zahlungsmittel

**Autoren:**

Prof. em. Dr. Dr. h.c. Hubert Schmidbaur
Department Chemie
Technische Universität München



Dr. Annette Schier
Department Chemie
Technische Universität München

Physik und Chemie der Gold-Nanopartikel (Au-NP) gehören derzeit zu den am meisten bearbeiteten Forschungsfeldern. Diese Aktivitäten sind in einem außerordentlich breiten Anwendungsspektrum begründet, das auch bis in die Biologie und Medizin hineinreicht [1,2]. Stichworte sind in der Physik die größenabhängigen, physikalischen Phänomene der „quantum size effects“ (quantum dots), in der Chemie der Aufbau neuer Materialien aus strukturell und elektronisch wohldefinierten Einheiten, in der Biologie die in mannigfaltiger Weise ansprechbaren Biomarker, und in der Medizin der Einsatz definierter funktioneller Gold-Partikel in Diagnostik und Therapie. Gold als Grundmaterial von Nanopartikeln bringt in der Nanotechnologie viele praktische Vorteile, die primär aus dem gut beherrschbaren „edlen“ Verhalten des Metalls resultieren. Diese Vorzüge machen auch die Oberflächen von elementarem Gold, also die verschiedenen Schnittflächen durch den kubisch flächenzentrierten Gold-Kristall, zu den beliebtesten Spielwiesen der Oberflächentechnik.

Ein Blick in die Vergangenheit

Die bemerkenswerten physikalischen Effekte der Gold-Nanopartikel (früher: Gold-Kolloide) haben den Menschen über mehr als drei Jahrtausende fasziniert. Ohne Kenntnis der materiellen Zusammenhänge haben Handwerker und Künstler bereits im Altertum gelernt, Gold mit empirisch gefundenen Rezepten in feinsten Verteilung in Glasflüsse und Keramik einzuschließen und so eine Palette beständiger, leuchtender Farben zu erzeugen. In der Spätzeit der Alchemie und zu Beginn der Chemie als Wissenschaft leisteten vor allem Jo-

hann Rudolf Glauber (1604-1670) in Kitzingen am Main, *Andreas Cassius* (1605-1673) am Hofe des Herzogs von Holstein und *Johann Kunckel* (1630-1703) am Hofe des Großen Kurfürsten Friedrich Wilhelm von Brandenburg in Potsdam und von König Karl XI von Schweden in Stockholm erste wohl fundierte Beiträge [3]. Die traditionelle Medizin mehrerer Kulturen kannte – oder glaubte an – die heilende Wirkung „trinkbaren Goldes“ (potable gold), das durch Reduktion von Gold-Salzen in Gegenwart von Emulgatoren hergestellt wurde (Gold-Sole). Erst im 19. Jahrhundert setzte sich durch den Einsatz analytischer und spektroskopischer Methoden die Erkenntnis durch, dass die faszinierenden Phänomene wohl kleinen Teilchen des edlen Metalls zugeschrieben werden müssen. Die Vorstellung ging dabei lange dahin, dass die Kerneinheiten der Kolloide kleine Partikel von Goldmetall darstellen, die durch die Hülle aus Emulgatoren und Lösungsmittel getrennt bzw. in der Matrix eines Festkörpers festgehalten sind. Die viel postulierte strukturelle Anordnung der Metallatome im Sinne eines Ausschnitts aus einem Metallgitter blieb jedoch für die gängigen Kolloide lange experimentell unbelegt, und frühe theoretische Berechnungen führten zu widersprüchlichen Ergebnissen.

Gold-Cluster

In ersten ausgedehnten Untersuchungen in den frühen 1980er Jahren wurde in Modellversuchen die Reduktion von Goldsalzen, meist $[\text{AuCl}_4]^-$, mit Diboran oder Boranaten in Gegenwart von Phosphin-Liganden ($\text{R}_3\text{P} = \text{L}$) studiert [4a, 4b]. Dabei bildeten sich aber meist nur kleine Aggregate – Gold-Cluster – mit geringer Selektivität hinsichtlich der Partikelgröße (also „polydispers“), und die Präparate waren von geringer Stabilität [4a, 4b]. Die erstmals röntgenographisch charakterisierten Beispiele aus dieser Zeit sind die kationischen Komplexe $[\text{Au}_9\text{L}_8]^{3+}$, $[\text{Au}_{11}\text{L}_7]^{3+}$ und $[\text{Au}_{13}\text{Cl}_2\text{L}_{10}]^{3+}$, deren Strukturen sich von einem Gold-zentrierten Ikosaeder aus Goldatomen ableiten [4b]. Für diese Cluster sind auch die ersten quantenchemischen Modellrechnungen angestellt worden.

Herstellung von Gold-Nanopartikeln

Erst ein Jahrzehnt später wurden die präparativen Techniken der Herstellung von Gold-Nanopartikeln (Au-NPs) stark

verbessert und damit eine breite Palette von Produkten mit unterschiedlichen Partikelgrößen zugänglich gemacht. Der Schlüssel zum Erfolg lag in der Verwendung von Thiolen als Hilfsliganden bei der Reduktion der Gold-Salze in einem Zweiphasensystem, weil dadurch die Oberfläche der gebildeten Aggregate von Goldatomen in reproduzierbarer Stöchiometrie mit einer besonders robusten Ligandhülle abgesättigt wird [6]. Durch geeignete Wahl der Thiole und der Bedingungen lassen sich die Au-NPs in verschiedenen, aber jeweils einheitlichen Größen (im Idealfall „monodispers“) erhalten. Die luftstabilen Produkte können sogar nach Isolierung wieder in einem Lösungsmittel aufgenommen werden, ohne dass weitere Aggregation zu polydispersen Systemen eintritt. Die intensiven Farben erlauben eine einfache, grobe Kontrolle. Bei Behandlung mit anderen Thiolen tritt Ligandaustausch ein unter weitgehendem Erhalt der Clustergröße.

Das tragende Strukturmotiv

Durch die Kristallisation des Cluster-Anions $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ als Tetraoctylammonium-Salz gelang ein Durchbruch [7], der zu einer neuen Betrachtungsweise der Struktur- und Bindungsverhältnisse führte [8a]. Im An-

ion ist offensichtlich eine ikosaedrische Kerneinheit (Au_{13}) von einer Schale aus sechs Tri(thiolato)digold(I)-Einheiten $[\text{Au}_2(\text{SR})_3]^-$ umgeben. Letztere bilden über ihre terminalen RS-Funktionen feste Klammern zwischen jeweils einem Paar von Gold-Atomen des Kern-Ikosaeders aus. Ihre Goldatome sind weiter auch über aurophile Wechselwirkungen [2] am Cluster fixiert (Abb. 1). Mit anderen Resten R im Thiolat können auch kleinere Klammern $[\text{Au}(\text{SR})_2]^-$ auftreten. Dieses Klammer-Motiv („staple motif“) ist für „monolayer-protected Au-NPs“ inzwischen als tragendes Strukturprinzip etabliert. Die Beziehung zwischen Cluster und Hülle entspricht der zwischen einer Gold-Oberfläche und der darauf „selbst-organisierten“ Thiolat-Schicht (self-assembled monolayer, SAM) [8b].

Zur Demonstration der Allgemeingültigkeit des Konzepts war es besonders bedeutsam, dass inzwischen auch die Strukturen weitaus größerer Au-NPs bestimmt werden konnten. Dies gelang bei einem Cluster $[\text{Au}_{102}(\text{RS})_{44}]$ mit $\text{RS} = p$ -Mercaptobenzoat [9]. Mit p -^tButylphenylthiolat wurde schließlich ein Au-NP der Formel $[\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}]$ mit ikosaedrischer Kernstruktur erhalten (Abb. 1) [10]. Der Metallkern alleine hat hier

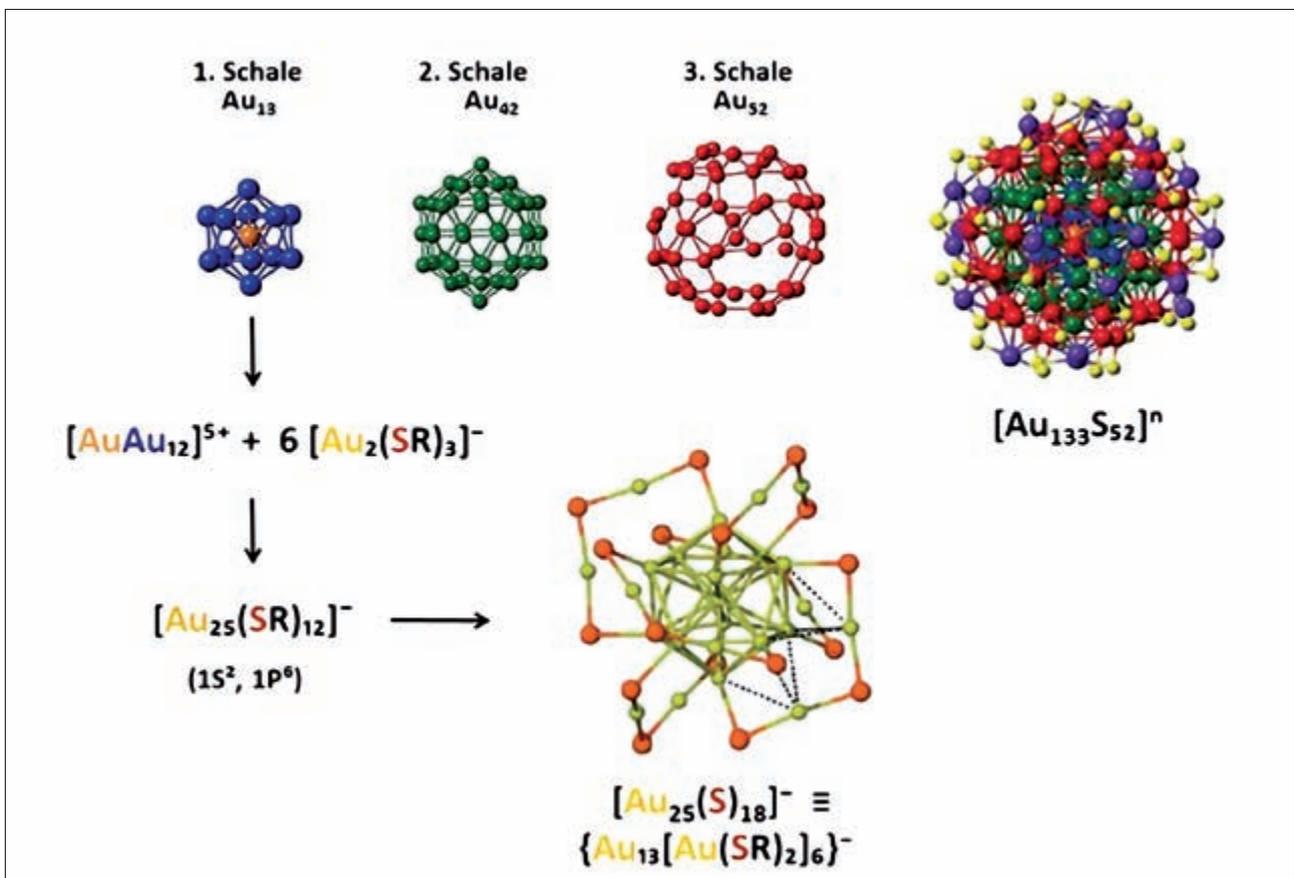


Abb. 1: Schalenbau von Au-NPs an den Beispielen $[\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}]$ mit $\text{R} = 4$ -tBu-C₆H₄ [9] und $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ mit $\text{R} = \text{PhCH}_2\text{CH}_2$ [7].

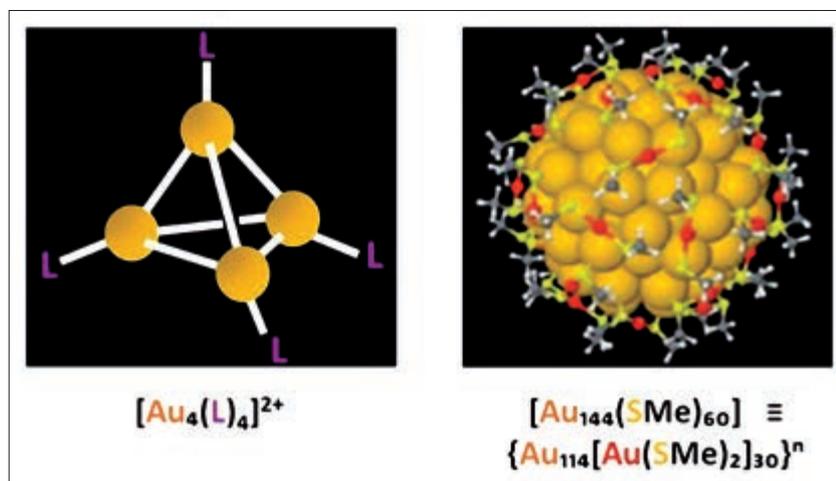


Abb. 2: Aufbau des kleinsten und eines der ganz großen Au-NPs: $[\text{Au}_4\text{L}_4]^{2+}$ mit $\text{L} = \text{tBu}_3\text{P}$ [16] und $[\text{Au}_{144}(\text{SMe})_{60}]$ [10].

bereits einen Durchmesser von 1.7 nm, das ganze NP von 3.4 nm. Für ein Au-NP der Formel $[\text{Au}_{144}(\text{SMe})_{60}]$ mit hoher Stabilität ist ein Goldkern aus 114 Atomen vorhergesagt, der von 30 $[\text{Au}(\text{SMe})_2]$ -Klammern zusammengehalten wird [11] (Abb.2.). Durch partielle Substitution der Thiolat-Liganden mit den HS- und RS-Funktionen von Proteinen und DNA gelingt die Fixierung in sogenannten biokonjugaten Formen, etwa durch Angliederung an einen HIV-Inhibitor.

In Fällen, bei denen Röntgenbeugungsuntersuchungen noch nicht möglich waren, wurden hilfsweise NMR-, Mössbauer- und massenspektroskopische Studien betrieben, in jüngster Zeit ergänzt durch die hochauflösenden elektronenmikroskopischen Methoden, bei denen sogar einzelne Atome sichtbar werden. Dabei wurde u. a. ein Au-NP der Formel $[\text{Au}_{68}(\text{SR})_{32}]$ gefunden, wobei R für 3-Mercaptobenzoat steht [12]. Eine Mittelstellung zwischen Phosphin- und Thiolat-stabilisierten Au-NPs nimmt der Cluster der Formel $[\text{Au}_{25}\text{L}_{10}(\text{SR})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ ein, dessen Struktur zwei fünffach Thiolat-verbrückte Goldikosaeder mit einer gemeinsamen Ecke aufweist [13].

Das Superatom-Konzept

Das bemerkenswerteste Ergebnis der Studien an den nun wohldefinierten und strukturell vollständig charakterisierten Au-NPs sind neue Vorstellungen von den Bindungsverhältnissen in ihren zentralen Clustern [8a]. Ausgedehnte DFT-Berechnungen (DFT= Dichtefunktionaltheorie) haben ergeben, dass die Elektronenbesetzung der Cluster einem Aufbauprinzip folgt, das der Besetzung von Orbitalen in einzelnen Atomen entspricht. Es kommt für bestimmte Clustergrößen zu abgeschlossenen Schalen, wie sie z. B. für einzelne Atome bei den Edelgasen gegeben sind. Man spricht deshalb nun

von der Besetzung „superatomarer Orbitale“. An die Stelle von Schalenbesetzungen wie z. B. $1s^2, 2s^2, 2p^6$ für Argon treten nun Besetzungen $1S^2, 1P^6, 1D^{10}, 2S^2, 1F^{14}$...für die Elektronen der Cluster, wobei S, P, D, F wieder die Bahnmomente bezeichnen. Edelgas-ähnliche, abgeschlossene Schalen finden sich dann bei den „Ordnungszahlen“ $n = 2, 8, 18, 34, 58, 92, 138$... und den diesen entsprechenden Zahlen an Goldatomen, wenn man davon ausgeht, dass jedes Goldatom sein $6s$ -Orbital zu den Clusterzuständen beiträgt. Die Besetzung $1S^2, 1P^6$ gilt dann für die isolierten Ikosaeder von $[\text{Au}_{13}\text{L}_{10}\text{X}_2]^{3+}$, aber auch für die Au_{13} -Kerneinheiten der Anionen $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$. Überraschenderweise

erklärt sich nach dieser Betrachtungsweise auch die Stabilität von $[\text{Au}_{39}\text{L}_{14}\text{Cl}_6]^{n+}$, da für die Besetzung von 34 Zuständen ($1S^2, 1P^6, 1D^{10}, 2S^2, 1F^{14}$) die Clustergröße für den abgeschlossenen Zustand dann gerade ausreicht, wenn die Beiträge der Chloratome und der Gesamtladung berücksichtigt werden. Der Cluster mit 58 Goldatomen, der im Au-NP der Formel $[\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}]$ vorliegt, hat entsprechend die Besetzung $1S^2, 1P^6, 1D^{10}, 2S^2, 1F^{14}, 2P^6, 1G^{18}$. In allen Fällen ist zu beachten, dass nur die Goldatome der Kernzone in die Abzählung einbezogen werden dürfen, nicht aber solche in der Ligand-Hülle (der $[\text{Au}(\text{SR})_2]$ -Klammern). Mit diesen verblüffenden Übereinstimmungen hat die „Edelgas-Superatom Analogie“ eine erste Gültigkeitsprobe bestanden. Über das Superatom-Konzept lassen sich auch viele der physikalischen Eigenschaften der Au-NPs nachvollziehen. Das gilt auch für Au-NPs mit teilweiser „Legierung“ der $[\text{Au}_{13}]$ -Kerneinheit mit Kupfer- oder Silber-Atomen [14].

Das neue Konzept löst vorerst eine Vorstellung vom Aufbau von Gold-Clustern ab, die sich nur auf die strukturellen Voraussetzungen bezogen hatte [4a, 15a,b]. Demnach sollte sich die Aggregation mit einfachen Regeln des Schichtaufbaus nachvollziehen lassen. Dieser sieht in der Umhüllung eines einzelnen Atoms durch 12 weitere Atome in ikosaedrischer Anordnung zwar zunächst ebenfalls einen $[\text{Au}_{13}]$ -Cluster vor, erreicht aber als Stufe mit kompletter zweiter Schale schon den $[\text{Au}_{55}]$ -Cluster, gefolgt von $[\text{Au}_{147}]$, $[\text{Au}_{309}]$, $[\text{Au}_{561}]$ usw. (Abb.3.). In frühen Arbeiten wurde zwar ein Cluster $[\text{Au}_{55}\text{L}_{12}\text{Cl}_6]$ beschrieben ($\text{L} = \text{PPh}_3$) [4a], seine Zusammensetzung und Struktur sind aber bis heute nicht endgültig geklärt, da die Synthese offenbar kein monodisperses Material liefert, und die Produkte von geringer Stabilität sind. Es bleibt also fraglich, ob die dort zugrunde gelegten „ma-

gischen Zahlen“ 1, 13, 55, 147... tatsächlich Indikatoren sind, die Au-NPs bevorzugter Stabilität finden lassen. In jüngster Zeit gilt das Interesse vermehrt dem Übergang vom excitonischen zum plasmonischen Verhalten großer Gold-Cluster. Dieser ist gleichbedeutend mit dem Auftreten von genuin metallischem Charakter, der in Abhängigkeit von der Natur der Thiolat-Liganden bei Clustergrößen von ca. 280 Goldatomen erreicht wird. Die Struktur entspricht dann auch dem kubisch-flächenzentrierten Modell des Metalls [16].

In jüngsten Arbeiten wurden auch die kleinsten, denkbaren Aggregate von Goldatomen durch den Einsatz neuer Liganden zugänglich. Hervorzuheben sind die stabilen Komplexe eines oder zweier Goldatome durch je zwei besonders Do-

nor-fähige und sterisch abschirmende Carbene : [(CAAC)Au(CAAC)]⁰ und [(CAAC)Au-Au(CAAC)]⁰ (CAAC = cyclic alkyl(amino) carbene) [17]. Damit wurden die beiden im Gold-Dampf überwiegend vorhandenen Teilchen [Au]¹ und [Au₂]⁰ als metallorganische Komplexe isoliert. Im Bereich der kleinen Cluster ist schließlich das tetraedrische Aggregat [Au₄L₄]²⁺ bemerkenswert [18a]. Seinem [Au₄]-Superatom kommt offensichtlich die einfachste Elektronenstruktur 1S²(A_{1g}) zu (Abb. 2). Die nachfolgenden Clustergrößen [Au₅] und [Au₆] können ihre superatomaren Orbitale auch mit den Elektronen von Interstitial-Atomen besetzen [5]. Besonders hohe Stabilität findet sich demnach z. B. bei Kationen des Typs [Au₅C(L)₅]⁺ und [Au₆C(L)₆]²⁺ mit C-zentrierten trigonalen Bipyramiden bzw. Oktaedern [18b,c].

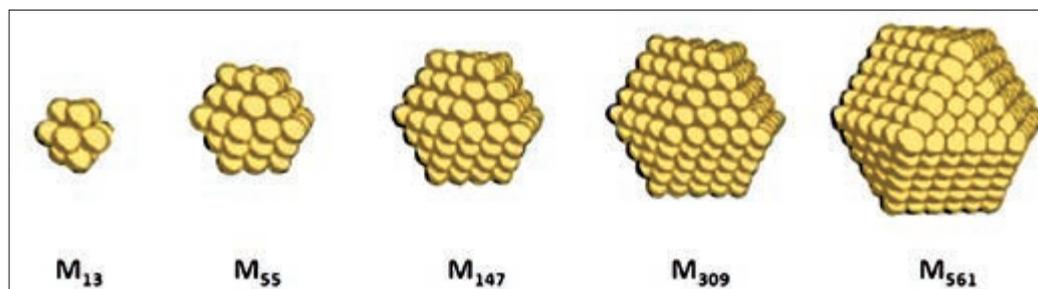


Abb. 3: Postulierter Schalenbau von Au-NPs nach den „magischen Zahlen“ [3, 13].

LITERATUR

- [1] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346.
- [2] G. J. Hutchings, M. Brust, H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1759; an editorial to a special issue on gold chemistry.
- [3] C. B. Hunt, *Gold Bulletin* 1976, *9*, 134.
- [4] a) G. Schmid, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1909. b) C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 201.
- [5] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1163.
- [6] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Shiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1655.
- [7] M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754.
- [8] a) M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Grönbeck, H. Häkkinen, *PNAS* **2008**, *105*, 9157. b) J. C. Love, I. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 11.03.
- [9] Y. Levi-Kalisman, P. D. Jadzinsky, N. Kalisman, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2976.
- [10] A. Dass, S. Theivendran, P. R. Nimmala, C. Kumara, V. R. Jupally, A. Fortunelli, L. Sementa, G. Barcaro, X. Zuo, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4610.
- [11] O. Lopez-Acevedo, J. Akola, R. L. Whetten, H. Grönbeck, H. Häkkinen, *Phys. Chem. Lett. C* **2009**, *113*, 5035.
- [12] M. Azubel, J. Koivisto, S. Malola, D. Bushnell, G. L. Hura, A. L. Koh, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, M. Pettersson, H. Häkkinen, R. D. Kornberg, *Science* **2014**, *345*, 909.
- [13] Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Watanabe, N. K. Chaki, H. Kawaguchi, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7845.
- [14] D. Jiang, S. Dai, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2720.
- [15] a) J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A Chemical* **1999**, *145*, 1. b) R. Balasubramanian, R. Guo, A. J. Mills, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8126;
- [16] T. Higaki, M. Zhou, K. J. Iembright, K. Kirschbaum, M. Y. Sfeir, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5691.
- [17] D. S. Weinberger, M. Melaimi, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Frenking, P. Jerabek, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8964.
- [18] a) E. Zeller, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3203. b) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1544. c) F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 463.

Zink – Ein universelles Metall



Autor:

Prof. Dr. Stephan Schulz
Universität Duisburg-Essen
Institut für Anorganische Chemie

Name und Eigenschaften

Zink (Zn) ist ein natürlich vorkommendes Element mit der Ordnungszahl 30 im Periodensystem der Elemente, dessen Name sich von *Zinke* „Zacke“ ableitet und auf das zackenförmige Erstarren zurückzuführen ist. Es ist ein bläulich-weißes Metall, welches trotz seiner Zuordnung zu den Übergangsmetallen in seinen chemischen Eigenschaften aufgrund der abgeschlossenen d-Schale starke Ähnlichkeit zu den Erdalkalimetallen aufweist. Vom Zink sind insgesamt 29 Isotope bekannt, wobei ^{64}Zn (48,63 %) ^{66}Zn (27,90 %) und ^{68}Zn (18,75 %) die drei häufigsten sind. Zink kristallisiert in einer verzerrten

hexagonal-dichtesten Kugelpackung und ist bei Raumtemperatur und oberhalb von 200 °C relativ spröde, während es zwischen 100 und 200 °C jedoch duktil und leicht formbar ist. Zink reagiert an der Luft unter Ausbildung einer Schicht aus Zinkoxid und Zinkcarbonat (Passivierung), so dass es trotz seines unedlen Charakters (Redoxpotential -0.763 V) als Korrosionsschutz beim Verzinken von Eisen- und Stahl breite technische Anwendung findet. Besonders reaktiv ist Zinkpulver, welches sich spontan an der Luft entzündet kann. Zink liegt in seinen Verbindungen fast ausnahmslos in der formalen Oxidationsstufe +II vor, wobei in neuester Zeit sogenannte niedervalente Zinkverbindungen, in denen die Zinkatome in der formalen Oxidationsstufe +I vorliegen, besonders intensiv untersucht werden.

Biologische Bedeutung

Zink ist ein für alle Lebewesen essentielles Spurenelement sowie Bestandteil wichtiger Enzyme (RNA Polymerase) und Zinkfingerproteine. Zudem nimmt es Schlüsselrollen im Zu-

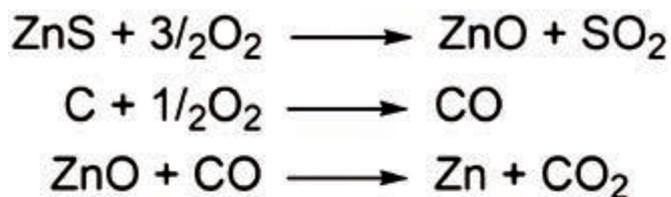


Abb. 1: Zinksynthese nach dem trockenen Verfahren, industrielle Zinkelektrolysezellen, Geschichte der Zinkhütte in Oberhausen (Dominik Naglav, Stephan Schulz, Univ. Duisburg-Essen)

cker-, Fett- und Eiweißstoffwechsel sowie beim Zellwachstum ein. Zink wird insbesondere beim Verzehr von roten Fleischsorten, Käse, Weizen, Walnüssen, Pilzen, Linsen und Meeresfrüchten aufgenommen. Ein Zinkmangel kann zu Wachstumsstörungen, Haarausfall und Blutarmut führen. Die Weltgesundheitsorganisation WHO empfiehlt die tägliche Aufnahme von 10-15 mg Zink pro Tag, während Dosen von mehr als 200 mg Übelkeit und Erbrechen hervorrufen können. Bei Aufnahme sehr hoher Dosen kann es zudem zu grippeähnliche Symptome mit zum Teil starken Fieberanfällen kommen (Zinkfieber).

Vorkommen, Strukturen und Technische Gewinnung

Zink ist das 24. häufigste Element in der Erdkruste (0,0076 %). Es kommt (selten) in gediegener Form sowie in gebundener Form (Zinkerze) vor, insbesondere als Zinksulfid ZnS wie Wurtzit oder Sphalerit. Große Lagerstätten wurden in Nordamerika, Australien oder der Volksrepublik China erschlossen, und auch in Deutschland wurden Zinkerzlagertstätten im Harz, Sauerland sowie im Rheinland ausgebeutet. Im Messinghof (Kassel) wurde Galmei (die Bezeichnung für verschiedene Zinkerze) bereits seit 1679 verhüttet. Zur Herstellung von elementarem Zink werden die Zinksulfiderze zunächst an der Luft zu Zinkoxid geröstet, welches anschließend entweder mit Kohle vermischt und bei 1100-1300 °C zu elementarem Zn reduziert wird (trockenes Verfahren; Röstreduktion) oder in verdünnter Schwefelsäure gelöst und elektrolytisch reduziert wird (nasses Verfahren). Im Ruhrgebiet entstanden die ersten Zinkhütten 1845 in Mülheim an der Ruhr, 1847 in Essen-Borbeck und 1854 in Oberhausen.

Verwendung – früher und heute

Bereits im Altertum war Zink als Legierungsbestandteil von Messing in Gebrauch, während es als isoliertes Metall erst im 17. Jahrhundert in Indien, zweihundert Jahre vor den Europäern, entdeckt wurde. Messing wurde bis Ende des 18. Jahrhunderts aus natürlich vorkommendem Zinkcarbonat $ZnCO_3$, welches gemeinhin als Smithsonit, Zinkspat, edler Galmei oder Edelgalmei bezeichnet wird, durch Reaktion mit Kupfer (Zementation) hergestellt. Während metallisches Zink historisch aufgrund seiner Korrosionsstabilität in verschiedenen Gebrauchsgegenständen (Gießkannen, Bleche, Rohre, Besteck, Münzen, ...) sowie in Zinkdruckplatten für künstlerische Druckverfahren Verwendung fand, wird es heutzutage in großen Mengen in der Bauindustrie, der Architektur, der Automobilproduktion sowie im Maschinenbau eingesetzt. Weltweit wurden im Jahr 2013 rund 13 Millionen

Tonnen Zink gewonnen, wovon die Hälfte im Korrosionsschutz bei der Verzinkung von Eisen und Stahlteilen (Feuerzinken, galvanische Verzinkung, mechanische Verzinkung, ...) verwendet wird. Etwa 23 % werden für die Herstellung von Halbzeugprodukten wie dem als Dacheindeckung, Fassadenbekleidung (z.B. Fassade des Jüdischen Museum Berlin sowie der Libeskind-Villa in Datteln) und für die Dachentwässerung verwendeten Titanzinkblech sowie Gusserzeugnisse verwendet und 17 % gehen in die Messingproduktion [1]. Zudem wird Zink in nicht wiederaufladbaren Batterien (Zink-Luft, Zink-Kohle, ...) und in wiederaufladbaren Batterien (Akkumulatoren) verwendet. Hervorzuheben ist, dass Zink heutzutage aus seinen Haupteinsatzbereichen zu fast 100 % ohne Qualitätsverlust recycelt wird.

Das vielseitige technische Potential von Zink zeigt sich gerade im Automobilbereich sehr eindrucksvoll. Nach Angaben der *International Zinc Association* (IZA) werden in einem PKW ca. 10,2 kg Zink verwendet, vorzugsweise im Korrosionsschutz (3 kg) und in Zinkdruckgussbauteilen (4,9 kg) sowie in geringeren Mengen auch im Reifengummi, Auswuchtgewichten oder in Farben. Neue Anwendungsbereiche wie beispielsweise Overhead-Displays, in denen Zinkoxid-Nanopartikel, die einerseits transparent sind und andererseits Strom schneller leiten als andere Werkstoffe in herkömmlichen Displays, farbige Bilder auf die Windschutzscheibe und damit ins direkte Blickfeld des Fahrers projizieren, sind bereits absehbar.

Bedeutung von Zink in der aktuellen chemischen Forschung

In der organischen Chemie findet elementares Zink als Reduktionsmittel Verwendung, insbesondere bei der Reduktion von Carbonylverbindungen, Allylalkoholen und aromatischen Nitroverbindungen. Zudem findet Zink aufgrund seiner Eigenschaft, Diiodmethan unter Bildung eines Zinkcarbenoids zu aktivieren, Anwendung in der Cyclopropanierung von Alkenen (Simmons-Smith Reaktion).

Eine wichtige anorganische Zinkverbindung ist Zinkoxid, ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 3.2–3.4 eV, der UV-Licht absorbiert und für sichtbares Licht transparent ist und dessen elektrische Leitfähigkeit zudem durch Dotierung (Fremdatomeinbau z.B. Al, B) erhöht werden kann. ZnO findet insbesondere bei der Herstellung von Dioden, Flüssigkristallbildschirmen (TFT) und Dünnschicht-Solarzellen Verwendung. Zudem wird es in piezoelektrischen Wandlern, Sensoren, Leuchtdioden oder Optoelektronik- und Spintronik-Bauelementen verwendet. Darüber hinaus hat ZnO medizinische Anwendungen bei der Wundbehandlung (Zink-

salben und -pflaster „Leukoplast“). Neben Zinkoxid hat Zinkacetat, welches in Kaugummi als Geschmacksverstärker eingesetzt wird (E650), eine gewisse kommerzielle Bedeutung. Zinkacetat wird gut vom Darm in die Blutbahn resorbiert und kann als Zinklieferant für den Organismus dienen.

Die erste bekannte metallorganische Zinkverbindung ist das bereits 1848 von E. Frankland durch Reaktion von Zink mit Ethyliodid hergestellte Zinkdiethyl ZnEt_2 [2]. Aufgrund des pyrophoren Charakters von ZnEt_2 musste Frankland hierzu unter CO_2 als Schutzgas arbeiten. Die im Vergleich zu Grignard-Verbindungen (RMgX), Lithiumorganyle (LiR) und Aluminiumorganyle (AlR_3) weniger nukleophilen zinkorganischen Verbindungen zeichnen sich durch ihre höhere Selektivität aus. Diethylzink wird in der organischen Synthese sehr vielfältig eingesetzt, da es eine Vielzahl von funktionellen Gruppen toleriert. Zudem findet es technische Verwendung in der Solarindustrie zur Herstellung von TCO-Schichten aus ZnO für Dünnschicht-Solarzellen.

Von bisher eher akademischem Interesse sind niedervalente Zinkverbindungen, deren erster Vertreter, das Dizincocen Cp^*_2Zn_2 , 2004 von Carmona et al. synthetisiert wurde [3]. Seitdem wurden zahlreiche weitere Verbindungen dieses Typs synthetisiert, strukturell charakterisiert und ihre Reaktivität untersucht [4].

Ein ganz neues Anwendungspotential offenbart sich für Zink in der Wasserstofftechnik. Während im Labormaßstab hierzu typischerweise die Reaktion von Zinkgranalien mit Salzsäure herangezogen wird, werden in einem aktuellen Forschungs-

projekt (Solzinc) solarchemische Reaktoren zur solaren Herstellung von Zink (Zn) entweder durch thermische Zersetzung von ZnO bei hohen Temperaturen oder durch karbothermische Reduktion von ZnO zur Wasserstoffherstellung bei niedrigeren Temperaturen entwickelt. Ausgehend von Zinkoxid ZnO wird mittels Sonnenenergie unter Zusatz von Kohlenstoff Zink hergestellt, welches dann mit H_2O zu ZnO und H_2 reagiert. Ein weiteres aktuelles Forschungsthema liegt in der Entwicklung von wiederaufladbaren (sekundären) Zink-Luft Batterien, die als Energiespeicher nicht zuletzt für regenerativ erzeugten Strom Verwendung finden können.

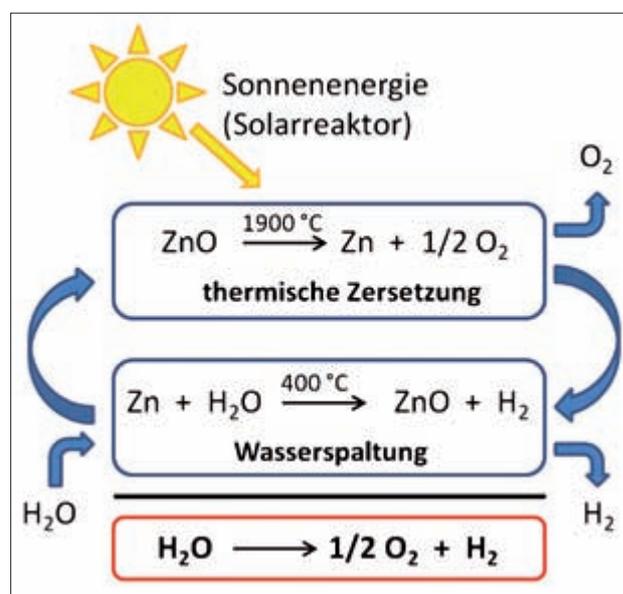


Abb. 2: Solzinc-Verfahren zur Herstellung von H_2 und O_2 (Stephan Schulz, Univ. Duisburg-Essen)

LITERATUR

- [1] <http://www.initiative-zink.de>
- [2] D. Seyferth, *Zinc Alkyls, Edward Frankland, and the Beginnings of Main-Group Organometallic Chemistry*, *Organometallics* **2001**, 20, 2940–2955.
- [3] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Decamethyl dizincocene, a Stable Compound of Zn(I) with a Zn-Zn Bond*, *Science* **2004**, 305, 1136–1138.
- [4] T. Li, S. Schulz, P. W. Roesky, *Synthesis, reactivity and applications of zinc–zinc bonded complexes*, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3759.

Quecksilber – vergöttert und verteufelt

Quecksilber zählt zu den Elementen, die der Menschheit seit prähistorischer Zeit bekannt sind. Als einziges bei Raumtemperatur flüssiges Metall fasziniert es bis heute jeden, der es zum ersten Mal sieht: die hohe Dichte, die hohe Reflektivität, die Oberflächenspannung – kein Wunder, dass das „lebendige Silber“ verknüpft wurde mit den Göttern (Hermes, dem flinken Götterboten, später seinem römischen Pendant Merkur), mit repräsentativem Reichtum (Quecksilberbasins im antiken Arabien [1], Quecksilberflüsse in China und bei den Azteken) [2,3]), mit einer mystischen Mittlerfunktion zwischen den Welten (zeremonielle Verwendung im antiken Ägypten und bei den Maya sind belegt) [4]. In frühen Zeiten war Quecksilber ein Symbol des ewigen Lebens, im Mittelalter ein zentrales Element der paracelsianischen Lehre. Der flinke, lebendige Mercurius vermittelt zwischen dem Körper (Salz, der Sonne zugeordnet) und dem Geist (Schwefel, dem Mond assoziiert), Abb. 1 [5]. Alle Körper galten als zusammengesetzt aus diesen drei Elementen, auch der Mensch. Störungen des Gleichgewichts, die zu Krankheiten führen, wurden entsprechend behandelt. Daher stammen die ersten pharmakologischen Präparate, wie z. B. *unguentum grisum* – in Tierfett feinverteiltes Quecksilber, *unguentum album* – Salbe

Autor:

Priv. Doz. Dr. Constantin Hoch
Department Chemie
LMU München



aus HgNH_2Cl , und *unguentum luteum* – Salbe aus HgO . Der mystische Aspekt des Quecksilbers ist heutzutage zwar verschwunden, aber bis heute findet Quecksilber Verwendung in der Pharmakologie. Sein Einsatz ist stark zurückgegangen, da man es in fast überall durch ähnlich wirksame Mittel ersetzen konnte (Saatgutbeizung, Hautdesinfektion etc.), aber Thiomersal z. B., der umstrittene Zusatz in manchen Impfstoffen, Kosmetika und Kontaktlinsenflüssigkeiten, ist immer noch unschlagbar in seiner keimtötenden Breitbandwirkung schon bei geringsten Dosen [6].

Der Nutzen des Quecksilbers in unserer Zeit umfasst noch viele weitere Bereiche. Die größte Menge wird im Amalgamverfahren eingesetzt, der Elektrolyse einer wässrigen NaCl -Lösung an einer fließenden Hg -Kathode zur Herstellung von NaOH , Cl_2 und H_2 [7]. Das oft schon totgesagte Verfahren sollte längst vom moderneren Membranverfahren abgelöst sein [8] (das bezogen auf eine Tonne Cl_2 energieeffizienter ist), bietet aber eine Reihe von Vorteilen, die es vor allem in Mitteleuropa noch am Leben erhalten (z. B. hochkonzentrierte, chloridfreie NaOH , weitgehende Wartungsfreiheit, umfangreiche Adaptierungsmöglichkeiten, z. B. zur Herstellung von Na-Alkoholen). Dass Quecksilber im Alltag tatsächlich vielfältig angewendet



Abb. 1: Der Gelehrte (links, mit Äsculapstab) und der Herrscher (rechts, mit Greifvogel) huldigen dem Mercurius (Stich von Matthaeus Merian (1593–1650), Courtesy of Science History Institute)

wird, ist zwar nicht allen Leuten bekannt, aber manchmal wird auch zu Unrecht Quecksilber in Produkten befürchtet. Die Quecksilberthermometer, erkennbar am metallenen Faden, enthalten in Wirklichkeit häufig Galinstan, ein ternäres Eutektikum der Elemente Gallium, Indium und Zinn [9]. Dieses bildet bei Glasbruch ebenfalls charakteristische metallische Kügelchen aus und verbreitet denselben Schrecken. Auch das „Zinnoberrot“ im Malkasten enthält schon lange kein Quecksilbersulfid mehr, sondern organische Farbstoffe. Weit verbreitet ist Quecksilber hingegen in Leuchtstoff- und Energiesparlampen. Kleinere Mengen sind in Quecksilber-Knopfzellen und in Kippschaltern enthalten. HgTe ist derjenige Halbleiter, der Nachtsichtgeräten und Restlichtverstärkern zugrunde liegt. Größere Mengen Quecksilber finden Anwendung bei der Goldgewinnung und werden dabei in die Umwelt abgegeben. Nischenanwendungen sind Spiegel (Rotationsparaboloide aus flüssigem Quecksilber sind perfekte Spiegeloberflächen), bei porosimetrischen Messungen oder in Spallationsquellen. Quecksilber-Diffusionspumpen sind heute aus den Laboren weitgehend verschwunden, Quecksilber-Gleichrichter sieht man nur noch im Museum. Quecksilber ist das einzige Metall, das sich recht einfach (durch mehrfache Destillation) in besonders hoher Reinheit herstellen lässt. Das war der Grund, warum Heike Kamerlingh-Onnes seine Untersuchungen zur Leitfähigkeit von Metallen bei tiefen Temperaturen an Quecksilber durchführte, und auch dafür, dass der elektrische Widerstand erstmals über Quecksilber definiert wurde: 1 Ohm wurde auf Vorschlag Werner von Sie-

mens' festgelegt als derjenige Widerstand, den eine Quecksilbersäule von 1 mm² Fläche und 106.30 cm Länge bei 0 °C besitzt [10].

Wie kam es dazu, dass Quecksilber vom Metall der Götter und der Heilkunde zum Synonym von Gift und Umweltbelastung wurde? Für den größten Imageverfall, den ein chemisches Element je erlitten hat, gibt es ein ziemlich ge-

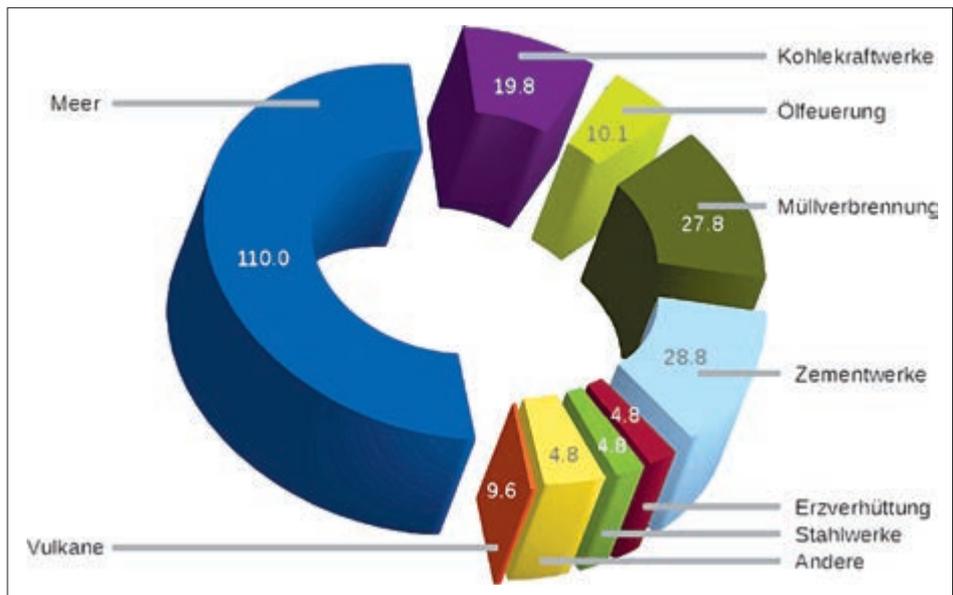


Abb. 2: Jahrestonnen atmosphärisches Quecksilber im Mittelmeerraum und seine Herkunft [15].

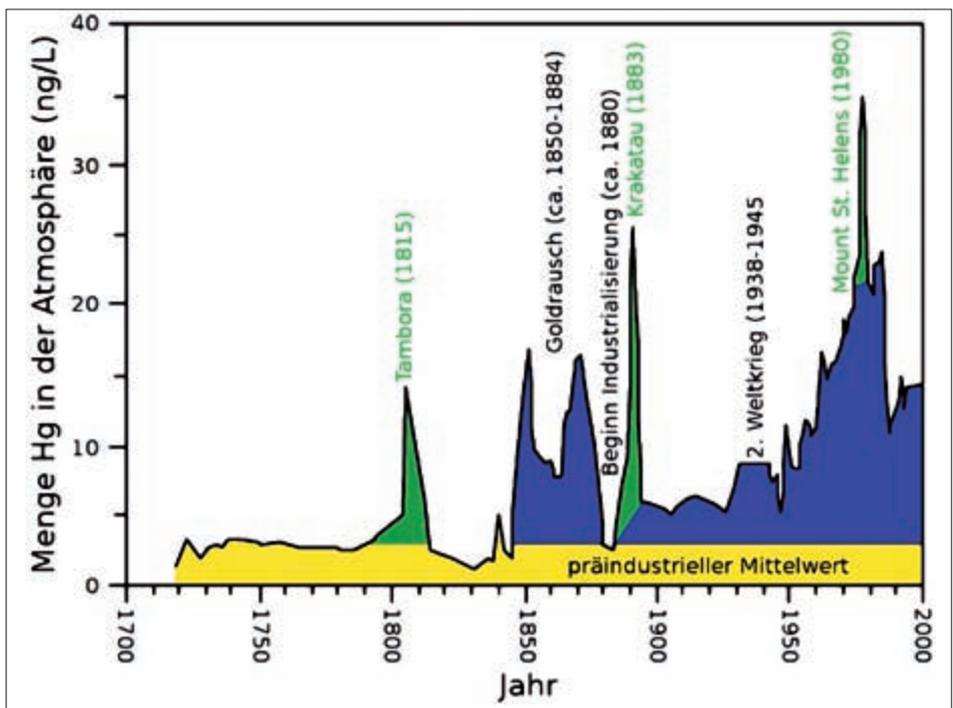


Abb. 3: Quecksilbergehalt der Atmosphäre über die Zeit gemäß arktischen Eiskernbohrungen [17].

naues Datum: Im November 1956 wurde in der japanischen Hafenstadt Minamata zum ersten Mal ein neurologisches Krankheitsbild offiziell beschrieben, das in der Folge als „Minamata-Krankheit“ bezeichnet und auf eine chronische Quecksilbervergiftung zurückgeführt wurde [11]. Die Firma Chisso Co. stellte Acetaldehyd aus Ethylen mit dem Katalysator HgSO_4 her. Dieser wurde im Prozess teilweise in Methylquecksilbersulfat umgewandelt, ungefiltert über das Abwasser in die Meeresbucht eingeleitet, reicherte sich über die Nahrungskette an und gelangte so auf den Esstisch vieler tausend Anwohner. Erst 1968 wurde die Einleitung der giftigen Abwässer gestoppt. Mehr als dreißigtausend Betroffene und über zweitausend Tote, schwere Langzeitfolgen für Mensch und Natur: eine der größten Umweltkatastrophen mit weitreichenden Folgen für das Verhältnis der Menschheit zu Umweltschutz, zur chemischen Industrie – und schließlich für das Image des Quecksilbers.

Jede lokale Quecksilberemission stellt zugleich ein globales Problem dar, denn das Element wird effizient über die Atmosphäre transportiert. Dabei spielt die Quecksilberquelle so gut wie keine Rolle: Eine ganze Reihe anaerober Mikroorganismen ist in der Lage, beliebige Quecksilberverbindungen in Methylquecksilber-Verbindungen zu metabolisieren [13]. Diese enthalten das Kation $[\text{Hg}(\text{CH}_3)]^+$ und sind selbst schon flüchtig oder werden zu chemisch inertem, wasserunlöslichem, sehr leicht verdampfendem Dimethylquecksilber $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ weiter methyliert, das schnell in die Atmosphäre gelangt. Dimethylquecksilber ist fettlöslich, hautgängig und passiert sowohl die Blut-Hirn- als auch die Placenta-Schranke. Die resultierenden Vergiftungen sind gravierend und in der Regel tödlich, da kein Gegenmittel bekannt ist. Bereits 0,1 ml über die Haut aufgenommen wirken letal [13].

Das Quecksilber in der Erdatmosphäre ist nicht ausschließlich vom Menschen verursacht. Würde man sämtliche humane Emissionen auf Null zurückfahren, wäre das Prob-

lem immerhin schon halbiert, aber die natürliche Emission (hauptsächlich aus den Ozeanen) ist in etwa genauso relevant wie die menschengemachte (Abb. 2) [15,16]. Der anthropogene Anteil beruht zum Großteil auf Kohle- und Ölverbrennung, Müllverbrennung und der Zementherstellung. Er hat mit der Industrialisierung enorm zugenommen, ist seit den Achtzigern dank verbesserter Filtertechnik aber rückläufig (Abb. 3) [17].

Die Chemie des Quecksilbers ist sehr vielfältig. Es gibt nur wenige Elemente, mit denen Quecksilber keine Verbindungen ausbildet (Abb. 4). Eine Reihe der besonderen Eigenschaften des Quecksilbers lässt sich durch relativistische Effekte erklären: Die hohe Kernladung führt zur Kontraktion der s- und in geringerem Maße auch p-Orbitale, was die Abschirmung für die d- und f-Orbitale erhöht, die dadurch expandieren. So rücken die äußeren Orbitale der Konfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ energetisch so weit aufeinander zu, dass das Atom nach außen hin eine außerordentlich stabile, reaktionsträge und edelgasähnliche Elektronenhülle besitzt. Der tiefe Schmelzpunkt ist eine direkte Folge davon. Darüber hinaus ist Quecksilber das einzige Edelmetall mit endothermer Elektronenaffinität, was für seine Chemie eine große Rolle spielt. Weitere Folgen der einzigartigen Elektronenkonfiguration sind die Ausbildung von $[\text{Hg}_n]^{2+}$ -Polykationen, insbesondere $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -Dimeren, ein häufig kovalenter Charakter der Hg-Element-Bindungen und die generelle Farblosigkeit vieler Hg-Verbindungen (Ausnahme z. B. Zinnober), die charakteristischen Atom-Emissionslinien im harten UV und die strenge Begrenzung auf die Oxidationsstufen 0, +1 und +2. Zintl-analoge Anionen werden, ganz anders als bei Gold und Platin, nicht ausgebildet. Au^- und Pt^{2-} sind isoelektronisch zu Hg^0 und besitzen eine analoge edelgas-ähnliche Stabilität.

Auch die intermetallische Chemie des Quecksilbers, die große Familie der Amalgame, ist ausgesprochen vielfältig (Abb. 5 und 6). Die weithin existierende Vorstellung, Amalgame seien einfache homogene Mischungen eines beliebigen Metalls mit Quecksilber, ist nur in ganz wenigen Fällen zutreffend. Die allermeisten Phasendiagramme binärer Amalgam-Systeme zeigen, dass sich definierte Verbindungen mit zumeist kleinen Phasenbreiten

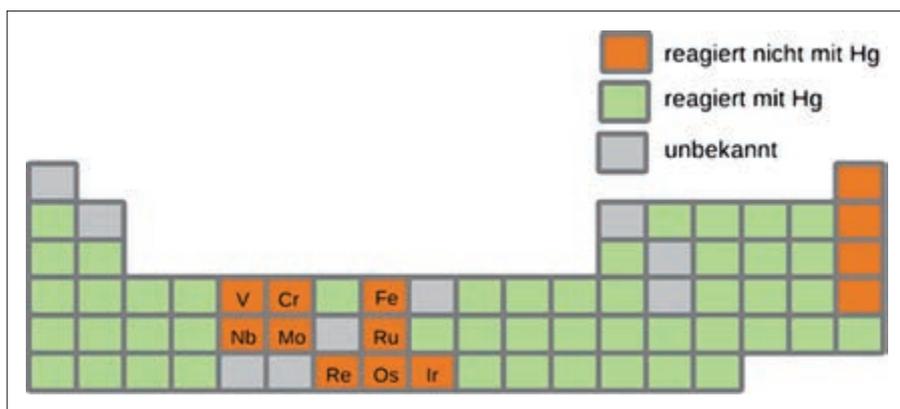


Abb. 4: Quecksilber geht mit den meisten Elementen Verbindungen ein. (Constantin Hoch, LMU München)

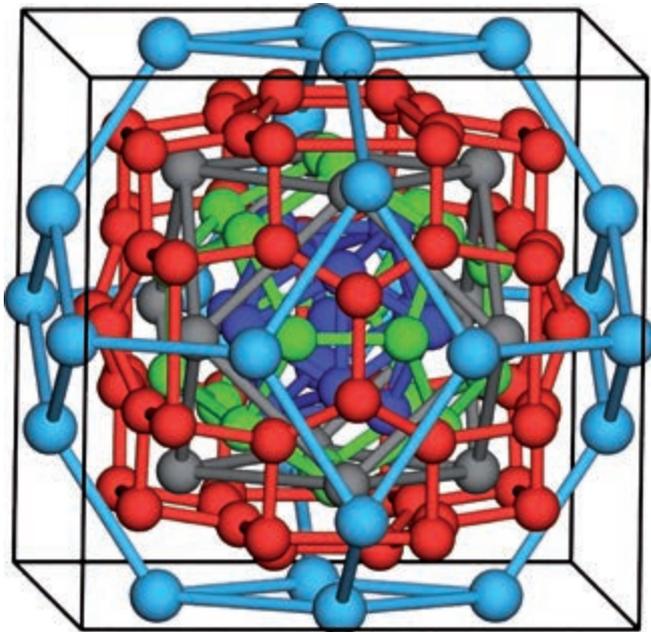


Abb. 5: Das quecksilberreichste aller bekannten Amalgame, $\text{Cs}_2\text{Hg}_{27}$, kristallisiert in einer einzigartigen kubischen Struktur, die aus konzentrischen Polyedern aufgebaut ist. Nur die äußerste Schale (hellblau) besteht dabei aus Caesiumatomen, darin eingeschlossen ist ein geordneter „Nanotropfen“ Quecksilber [23].

ausbilden. Mit einigen Übergangsmetallen entstehen Hume-Rothery-Phasen, die Bronze und Messing strukturell ähneln. Das berühmteste Amalgam dieses Typs ist Ag_2Hg_3 , das die Hauptphase im Dentalamalgam darstellt und chemisch so unreaktiv ist, dass man es sogar als Mineral Moschellandsbergit in der Natur finden kann. Die einfache Herstellung aus Hg-Metall und Silbernitrat wird zur Entsorgung von Quecksilber („Mercurisorb“) genutzt. Bei den Amalgamen der unedlen Metalle treten ganz andere Strukturen auf und man findet eine einzigartige Vielfalt. Die Elektronegativitätsdifferenz führt zu einem Elektronenübertrag vom unedlen Metall auf Quecksilber, der allerdings aufgrund der endothermen Elektronenaffinität des Edelmetalls unvollständig bleibt. Der ionische Teilcharakter hängt dabei von der Menge des Quecksilbers in der Verbindung ab: Je größer das Quecksilber-Teilgitter ist, desto effektiver wird auf ihm die negative Ladung delokalisiert. Wenn Quecksilber Elektronen aufnimmt zu $\text{Hg}^{\delta-}$, nähert es sich formal dem frühen p-Block an. In Strukturen von Amalgamen mit stark negativ polarisiertem Quecksilber findet man Hg-Teilstrukturen mit entsprechenden Bindungssituationen: p-p- σ -Bindungen führen zu quadratischen $[\text{Hg}_4]^{\delta-}$ -Clustern [18,19], und die Analogie zu den Elektronenmangelverbindungen der Elemente der 3. Hauptgruppe spiegelt sich im häufigen Auftreten von $[\text{Hg}_{12}]^{\delta-}$ -Ikosaedern wieder [20,21]. Diese Amalgame sind allesamt Metalle, aber schlechte. Sie zeigen sehr hohe spe-

zifische Widerstände und weichen vom linearen Zusammenhang von Temperatur und Widerstand ab. Schon die Kristallstrukturen zeugen vom Zusammenspiel metallischer Struktur motive (Kugelpackungen) mit ionischen Aspekten (Koordinationspolyeder von $\text{Hg}^{\delta-}$ um die Kationen), was häufig in extrem komplexen und niedersymmetrischen Strukturen resultiert. Amalgame unedler Metalle sind Modellverbindungen für die polare Metallbindung im Sinne eines Übergangs von der Metall- zur Ionenbindung. Ein besonders komplexer Vertreter ist das Natriumamalgam, $\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$, das eine gewisse Rolle im Amalgamverfahren spielt: Es ist diejenige feste Phase, die mit flüssigem Quecksilber im Gleichgewicht steht [22] und im Tonnen-Maßstab in der Chlor-Alkali-Elektrolyse hergestellt und wieder zersetzt wird.



Abb. 6: Elektrolytisch hergestellte Kristalle des quecksilberreichen Amalgams $\text{Eu}_{10}\text{Hg}_{55}$ [24] (Foto: C. Hoch, LMU München).

Forschung an Quecksilber und seinen Verbindungen wird immer seltener. Das Image des Elements ist so schlecht, dass selbst Chemiker das Element nicht mehr anfassen mögen. Dabei sind die Risiken im Umgang mit metallischem Quecksilber überschaubar: Arbeitet man unter dem Abzug und stellt eine Wanne unter, die ggf. austretendes Metall auf fängt, ist die Gefahr bereits gebannt. Das Element lässt sich leicht recyceln und es fällt kaum Abfall an. Chemiker haben gelernt, mit giftigen Quecksilberverbindungen sicher umzugehen, genauso wie mit Arsen-, Selen-, Nickel- oder Berylliumverbindungen. Das Wissen um den sicheren Umgang mit Quecksilber droht zu verschwinden, weil das Element aus allen Praktika und Experimentalvorlesungen verbannt wird. Die Entsorgung der großen Mengen, die heute noch im Umlauf sind, wird bald zu einer schwierigen Aufgabe.

LITERATUR

- [1] H. E. Fierz-David, *Die Entwicklungsgeschichte der Chemie: Eine Studie*, 2. Aufl., S. 89, Birkhäuser (Basel), **1952**.
- [2] Sima Qian, *Aus den Aufzeichnungen des Chronisten*, Verlag für fremdsprachige Literatur, Beijing, dt. Übers. von G. Kneussel, Bd. 1, S. 59, **2016**.
- [3] A. Yuhas, Liquid mercury found under Mexican pyramid could lead to king's tomb, *The Guardian*, 24. April, **2015**.
- [4] W. Piersig, *Die sieben Metalle der Antike: Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen, Quecksilber*, GRIN Verlag, München, **2009**.
- [5] P. Walden (Hrsg.), *Theophrast von Hohenheim gen. Paracelsus. Sämtliche Werke*, R. Oldenbourg, München, Berlin, 1. Aufl., **1922**.
- [6] R. C. Rowe, P. J. Sheskey, W. G. Cook, M. E. Fenton (Hrsg.), *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, Pharmaceutical Press, London, 7. Aufl., **2012**.
- [7] www.eurochlor.org.
- [8] Paris Commission, *Reducing atmospheric emissions from existing chlor-alkali plants*, PARCOM Decision 90/3, Reykjavik, **1990**.
- [9] Patent Nr. DE10321843A1, **2003**; Patent Nr. EP1477786A1, **2003**.
- [10] G. Zickner, *Zur Einführung des absoluten Ohms*, *Amtsblatt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt* **1950**, 2, 70-74.
- [11] M. Harada, *Crit. Rev. Toxicol.* **1995**, 25, 1-24.
- [13] J. M. Parks, A. Johs, M. Podar, R. Bridou, R. A. Hurt, S. D. Smith, S. J. Tomanicek, Y. Qian, S. D. Brown, C. C. Brandt, A. V. Palumbo, J. C. Smith, J. D. Wall, D. A. Elias, L. Liang, *Science* **2013**, 339, 1332-1335.
- [14] Eintrag zu CAS-Nr. 593-74-8 in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, zuletzt abgerufen am 26.10.2016; OSHA Hazard Information Bulletins, *Dimethylmercury*, US Department of Labor, **1991**.
- [15] E. G. Pacyna, J. M. Pacyna, N. Pirrone, D. G. Streets, K. Telmer, *Atmospheric Environment* **2001**, 35, 2987-2996.
- [16] F. Slemr, E. Langer, *Nature* **1992**, 355, 434-437.
- [17] J. S. Gaffney, N. A. Marley, *Energy and Emission Control Technol.* **2014**, 2, 1-21.
- [18] H.-J. Deiseroth, A. Strunck, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 701-702; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 687-688.
- [19] H.-J. Deiseroth, A. Strunck, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1286-1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1251-1252.
- [20] C. Hoch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 853-856.
- [21] A. Tkachuk, A. Mar, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1313-1318.
- [22] C. Hoch, A. Simon, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3316-3319; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3262-3265.
- [23] C. Hoch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 853-856.
- [24] F. Tambornino, C. Hoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 537-542.

Europium – das Lanthanoid, das aus der Reihe tanzt



Autor:

Prof. Dr. Holger Kohlmann

Universität Leipzig, Anorganische Chemie

Als der französische Chemiker Eugène-Anatole Demarçay im Jahre 1901 das Element mit der Ordnungszahl 63 erstmals isolierte, benannte er es nach seinem Heimatkontinent Europium [1]. Europium gehört zu den Lanthanoiden, jenen vierzehn Elementen des Periodensystems, bei denen die $4f$ -Schale mit Elektronen aufgefüllt wird, welche sich an chemischen Bindungen in der Regel nicht beteiligen. Aus diesem Grund sind sie für die Chemie weit weniger relevant als s -, p - oder d -Elektronen und die Lanthanoide einander chemisch sehr ähnlich – nicht jedoch das Europium, welches in vielen Belangen aus der Reihe tanzt. Hiermit ergibt sich eine interessante Analogie zum Namensgeber. Der Kontinent Europa ist auch nur Teil eines Größeren, nämlich geographisch gesehen eine Halbinsel von Asien – jedoch hiervon in vielen Aspekten deutlich verschieden.

Betrachten wir die bereits erwähnte Elektronenkonfiguration etwas genauer, denn aus dieser ergibt sich für jedes Element eine Vielzahl von chemischen und physikalischen Eigenschaften. Lanthan steht in der Gruppe 3 des Periodensystems der Elemente (Ordnungszahl 57) mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^25d^1$, ist also ein Übergangsmetall. In den dem Lanthan ähnlichen Elementen (= Lanthanoide) $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ wird die $4f$ -Schale mit Elektronen aufgefüllt im Sinne einer Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^25d^04f^{n+1}$ (Ausnahme $5d^14f^7$ bei Gd, $5d^14f^{14}$ bei Lu). In Verbindungen ist die dreiwertige Oxidationsstufe, d. h. Ln^{3+} mit $[\text{Xe}]4f^n$ i. d. R. bevorzugt. Ein interessantes Detail sorgt nun für den besonderen Charakter des Europiums, nämlich die energetische Bevorzugung leerer, halbvoller und voller Schalen, also $4f^0$, $4f^7$ und $4f^{14}$. Für Europium, das sechste Lanthanoid, bedeutet dies, dass ein zweiwertiger Oxidationszustand mit $[\text{Xe}]4f^7$ energetisch eine gute Alternative darstellt zum dreiwertigen mit $[\text{Xe}]4f^6$. Gleiches gilt prinzipiell auch für Ytterbium (dort $[\text{Xe}]4f^{14}$ ge-

gen $[\text{Xe}]4f^{13}$), jedoch ist die Ionisierungsenergie eines Ions Eu^{2+} fast dreimal so hoch wie bei Yb^{2+} , weshalb das „aus der Reihe tanzen“ beim Europium noch deutlich stärker ausgeprägt ist. In Lösung sind Europium und Ytterbium leicht, z. B. durch Zink, in die zweiwertige Oxidationsstufe zu bringen und gut von den anderen Lanthanoiden zu trennen. Dies ist ein entscheidender Vorteil, da jene wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit nur sehr schwer voneinander separierbar und rein darzustellen sind. Der Wechsel von dreiwertiger zu zweiwertiger Oxidationsstufe ist oft mit drastischen Änderungen der Eigenschaften verbunden. So ist Europiumoxid mit dreiwertigem Europium, Eu_2O_3 , farblos, während EuO mit zweiwertigem Europium dunkel-rotviolett ist. Sehr deutlich ist auch der Unterschied bei den magnetischen Eigenschaften mit einem sehr großen magnetischen Moment von $7,94 \mu_B$ für das freie Eu^{2+} - und keinem ($0 \mu_B$) beim freien Eu^{3+} - Ion. Mit magnetischen Messungen oder über Mößbauer-Spektroskopie sind daher beide Oxidationsstufen sehr leicht zu unterscheiden.

Nehmen die $4f$ -Elektronen auch kaum an der chemischen Bindung teil, so haben sie aber dennoch einen sehr großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften, insbesondere auf spektroskopische und magnetische. Dies legt den Grundstein für die Verwendung von Europium-Verbindungen z. B. als Leuchtmittel. Das Leuchten von Europiumverbindungen im UV-Licht beruht auf Lumineszenz. Geringe Mengen eines Aktivatorlemettes (hier Europium), meist wenige Promille oder Prozent, werden hierzu in eine Feststoff-Matrix eindotiert, was dann in Formeln wie $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ zum Ausdruck kommt. Dieser Stoff kann mit UV-Licht (in Leuchtstoffröhren) oder durch Elektronenbeschuss (in alten Farbbildschirmen, also Kathodenstrahlröhren) angeregt werden, was zur Emission von rotem Licht führt. In modernen Plasma-Bildschirmen wird oft $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ mit orange-roter Emission eingesetzt. Beim dreiwertigen Europium beruht diese rote Photo-Lumineszenz auf eigentlich verbotenen, elektronischen Übergängen zwischen zwei f -Niveaus, die scharfe Linien im Lumineszenz-Spektrum erzeugen und nur eine geringe Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von den umgebenden Ionen zeigen. Der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ -Übergang in Lumineszenz-Spektren erlaubt eine Aussage über die Symmetrie des Eu^{3+} -Ions, was für die Strukturaufklärung von

großem Interesse ist. Eu^{3+} -Komplexe können auch als Lumineszenz-Sonden für biomedizinische Anwendungen eingesetzt werden [2]. Zweiwertiges Europium hingegen zeigt völlig andere Eigenschaften bezüglich der Lumineszenz. Da die elektronischen Übergänge $4f^{65d^1} \rightarrow 4f^7$ gemäß spektroskopischer Auswahlregeln nicht verboten sind, ergibt sich oft sehr intensive Lumineszenz, welche aber im Gegensatz zum dreiwertigen Europium breitbandig und wegen der Beteiligung von d -Zuständen stark von der lokalen Umgebung der Europiumionen abhängig ist. Dies eröffnet präparativ arbeitenden Chemikern ein weites Feld zur Synthese von neuen Leuchtstoffen mit einer großen Bandbreite an möglichen Emissionswellenlängen. Diese decken das komplette Spektrum des sichtbaren Lichtes ab, von blau ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$), über grün ($\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$) und gelb ($\text{BaS}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{LiSrH}_3:\text{Eu}^{2+}$) zu rot ($\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrH}_2:\text{Eu}^{2+}$). Größere Wellenlängen treten vor allem bei kovalenten Bindungsanteilen (nephelauxetischer Effekt), z. B. in Sulfiden, Nitriden oder Hydriden, auf [3, 4].

Euro-Geldscheine erstrahlen im UV-Licht bei 254 nm vielfarbig (Abb. 1). Die genaue Zusammensetzung der Lumineszenz-Materialien ist geheim, jedoch konnten niederländische Chemiker das Geheimnis weitgehend lüften. Im Fünf-Euro-Geldschein kommt die rote Farbe von ff -Übergängen des dreiwertigen Europiums, wahrscheinlich in einem Komplex mit β -Diketonen [5]. Die grüne und blaue Emission hingegen stammen von df -Übergängen von zweiwertigem Europium, vermutlich $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ und $(\text{BaO})_x \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$. [5] Mit Europium in allen drei UV-aktiven Lumineszenzmaterialien ist die Fünf-Euro-Banknote somit wahrhaft europäisch!

Die anfangs gewählte Bezeichnung Europas als Anhängsel Asiens mag provokant sein, aber in den letzten Jahren hat sich bei der Versorgung mit Lanthanoiden (auch Europium) als Rohstoff in der Tat der Eindruck einer Abhängigkeit von Asien, speziell von China, ergeben. Dabei ist die geographische Verteilung keineswegs auf China beschränkt. Seltene Erden findet man ebenso in Brasilien, USA, Indien, Australien, Kanada, Russland und Südafrika in abbauwürdiger Menge. Die Nachfrage nach Europium steigt seit den 1960er Jahren für die Produktion von Bildschirmen und anderen Leuchtmitteln stark an. Die Preisentwicklung am Weltmarkt führte in der vergangenen Dekade zu einer Monopolstellung chinesischer Lieferanten (98% der Weltproduktion 2011). Die stark angestiegenen Preise führten vor kurzem bereits zur Wiedereröffnung von zuvor wegen der niedrigen Preise chinesischer Erze geschlossenen Minen in Australien und den USA, was den starken Preisanstieg nun wieder deutlich abbremst. Beim Namen „Seltene Erden“, der neben den Lanthanoiden auch Scandium, Yttrium und Lanthan einschließt, entsteht der Eindruck, dass es sich um besonders seltene und damit verständlicherweise teure Elemente handelt. Dies ist jedoch irreführend, denn Cer ist häufiger als Blei und selbst Europium als eines der weniger häufigen Lanthanoide ist immer noch ähnlich häufig wie Silber. Der Name Erden ist ebenfalls irreführend, zumindest für die Elemente, denn Erden sind oxidische Stoffe aus der Natur. Auch bei der Verteilung in der Natur scheint Europium aus der Reihe zu tanzen – zumindest auf dem Erdenmond. Dort kommen Lanthanoide in der KREEP-Schicht (Kalium, Rare Earth Elements, Phosphorus) vor, die auffällig arm an Europium ist. Für diese Europium-Anomalie gibt es noch keine befriedigende Erklärung.



Abb. 1: Vorderseite eines Fünf-Euro-Geldscheines im UV-Licht ($\lambda = 254\text{nm}$) (Holger Kohlmann, Univ. Leipzig)

Trotz der faszinierenden Chemie und wichtigen Anwendungen kommt Europium in der schulischen Chemie-Ausbildung oft gar nicht und selbst an der Hochschule nur am Rande vor. Zum Teil dürfte dies eine ungewollte Folge der heute gebräuchlichen Form des Periodensystems der Elemente sein, bei dem die Lanthanoide und Actinoide aus Gründen der

Übersichtlichkeit ausgegliedert sind und am unteren Rand ihr Dasein fristen müssen. Eine stärkere Berücksichtigung von Europium im Lehrstoff von Schulen und Hochschulen würde der großen Bedeutung von europiumhaltigen Materialien in unserer Gesellschaft besser gerecht werden.

LITERATUR

- [1] E. Demarçay, *Compt. Rend.* **1901**, 132, 1484–1486.
- [2] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 295, 1–45.
- [3] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 2001–2006.
- [4] N. Kunkel, A. Meijerink, H. Kohlmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 4807–4813.
- [5] J. F. Suyver, A. Meijerink, *Chemisch Weekblad* **2002**, 98, 12–13.

Uran – das „schwarze Schaf“ unter den Elementen

Uran ist – neben dem nur in Spuren natürlich vorkommenden Plutonium – sicherlich das Element mit dem derzeit schlechtesten Ruf im Periodensystem. Wahrlich ein „schwarzes Schaf“, dessen Verwendung zu Forschungszwecken und Energiegewinnung bis zum heutigen Tag ein kontrovers und immer noch hoch emotional diskutiertes Thema ist, spätestens durch die furchterregenden Ereignisse von Tschernobyl (1986) und Fukushima (2011) sowie die politisch beschlossene Energiewende.

Obwohl die wirtschaftliche und wissenschaftliche Bedeutung von Uran als weitgehend CO₂-neutraler Primärenergieträger weltweit immer noch immens (und zunehmend) ist, sind vor allem in Deutschland die negativen Assoziationen beim Stichwort „Uran“ und „Kernenergie“ weitreichend und längst in Forschung und Lehre angekommen. In der Folge leiden die Akzeptanz der akademischen Uranforschung und das Interesse rund um dieses Element. Allerdings wäre gerade jetzt, nach dem politisch beschlossenen Atomkraftausstieg, eine erhöhte Sichtbarkeit und Popularität der Uranforschung wünschenswert, um neben der wichtigen akademischen Grundlagenforschung auch Entsorgungstechniken, Weiterverwertung und Aufarbeitung von Nuklearindustriearbeitsabfällen (hier besonders des Rohstoffs, des „abgereicherten“ Urans, siehe unten) zu erforschen.

Historie der Entdeckung

Bereits im Jahre 1789 isolierte M. H. Klapproth zum ersten Mal das schwarze UO₂, ein Uran(IV)oxid, aus dem Mineral Pechblende. Klapproth, Chemieprofessor und Apotheker in Berlin, glaubte damals, elementares Uran isoliert zu haben, das er nach dem erst kurze Zeit zuvor entdeckten neuen Planeten Uranus „Uranit“ benannte. Jedoch erst 50 Jahre später gelang es dem französischen Chemiker E.-M. Péligot, aus UCl₄ durch Reduktion mit Kalium das Uranmetall darzustellen. Weitere Untersuchungen an Pechblende führten zur Entdeckung der Radioaktivität durch A.-H. Becquerel (1896). Für die „Entwicklung und Pionierleistung auf dem Gebiet der spontanen Radioaktivität und der Strahlungsphänomene“ wurde er 1903, gemeinsam mit dem Ehepaar Curie, mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Autoren:

Prof. Dr. Karsten Meyer

Inorganic & General Chemistry,
Department of Chemistry & Pharmacy
Friedrich-Alexander University
of Erlangen-Nürnberg (FAU)



Dr. Christina Hauser

Friedrich-Alexander University
of Erlangen-Nürnberg (FAU)



Zum Glück haben jedoch auch schwarze Schafe treue Freunde und die Anzahl derer, die sich begeistert mit der vielfältigen Uran-Chemie beschäftigen, steigt. Als Folge sorgt auch die spannende Uran-Synthesechemie nun schon seit gut zwei Jahrzehnten für wissenschaftliche Highlights [1,2].

Uran – vom Erz ins Kernkraftwerk

Das Element Uran (Ordnungszahl $Z = 92$) hat die höchste Atommasse und Kernladung aller natürlich vorkommenden Elemente. Von den 17 bekannten Uranisotopen (J. Emsley, The Elements) kommen heute nur noch drei Isotope in nennenswerten Mengen natürlich vor: ²³⁴U (0,0054%), ²³⁵U (0,7204%) und ²³⁸U (99,2742%). Diese natürlich vorkommenden Isotope des Urans sind allesamt radioaktive α -Strahler mit Halbwertszeiten von 0,25 (²³⁴U) und 704 Mio. (²³⁵U) bis 4,47 Mrd. Jahren (²³⁸U). Uran kommt in der Natur niemals gediegen (elementar, rein) vor, sondern stets in sauerstoffhaltigen Uranmineralien, wie z.B. in der Pechblende, dem Uran(IV)oxid, UO₂. Die in Bergwerken geförderten Erze des Urans werden nach dem Mahlen und Rösten sauer (H₂SO₄) oder alkalisch (Na₂CO₃) aufgeschlossen und die entstehenden Uranylkomplexe über Anionentauscher oder Lösungsmittelextraktion gereinigt. Nach dem Auswaschen wird mit Ammoniak der sogenannte „yellow cake“ ausgefällt, eine Mischung aus verschiedenen Polyuranaten, deren Hauptbestandteil das gelbe Ammoniumdiuranat (NH₄)₂U₂O₇ ist. Der „yellow cake“ kann vor dem Transport zum Uranoxid gebrannt werden, um Gewicht zu sparen. Dieses Oxid (oder auch der „yellow cake“ direkt) wird zur Urananreicherung zu-

nächst in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Hierbei bildet sich das Uranylkation UO_2^{2+} , welches als Uranylнитrat-Hexahydrat, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert werden kann. Das Uranyl-nitrat wird pyrolysiert, woraufhin reines UO_3 erhalten wird, das mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen zum UO_2 reduziert wird. Da nur das ^{235}U mit thermischen Neutronen spaltbar ist und eine Kettenreaktion unterhält, muss zur Herstellung von Nuklearbrennstoff im nächsten Schritt das ^{235}U Uran, das in natürlichem Uran heutzutage nur noch zu ca. 0,7 % vorliegt, auf den in Kernkraftwerken benötigten Anteil von 3 – 5 % angereichert werden. Dazu wird UO_2 zuerst mit Fluorwasserstoffgas, HF, in das grüne Urantetrafluorid UF_4 („green salt“, Abb. 1, links) und anschließend durch die Oxidation mit elementarem Fluor gas, F_2 , in das farblose Uranhexafluorid, UF_6 , überführt (Abb. 1, rechts), das bei einer Temperatur von nur 56,2 °C sublimiert und ein stabiles Gas bildet. Da Fluor ein Reinelement (100% ^{19}F) ist, sind die Gewichtsunterschiede in UF_6 allein auf die Massendifferenzen der Uran-Isotope zurückzuführen und eine Auftrennung nach Massen ist möglich.

Die gebräuchlichste Methode der ^{235}U Anreicherung ist die Gaszentrifugation, bei der das UF_6 -Gas der ^{238}U -Verbindung aufgrund ihrer höheren Molekülmasse stärker nach außen getragen wird, als das der ^{235}U -Verbindung, das im Zentrum abgeführt werden kann. Durch wiederholtes Zentrifugieren kann so eine nahezu beliebig hohe Anreicherung erzielt werden. Für die zivile Nutzung in Kernkraftwerken beträgt die Anreicherung z.B. 3 bis 5%, für die militärische Nutzung 25% (weapons usable) bis 85% (weapons grade) oder bis zu 100% als Ausgangsmaterial z.B. für die Synthese von Cardiolute®, einem nuklear-medizinischen Technetium-Kontrastmittel ($^{99\text{m}}\text{Tc}$) zur diagnostischen Herz- und Herzkranzgefäßdarstellung. So entsteht in der Zerfallsreihe ^{235}U , ^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ das metastabile und daher kurzlebige $^{99\text{m}}\text{Tc}$



(Halbwertszeit 6 h), welches mit jährlich über 25 Millionen Anwendungen ein wichtiges Radiopharmazeutikum für diagnostische Verfahren am Patienten ist.

Um das angereicherte Uran nutzbar zu machen, wird das hydrolyseempfindliche Uranhexafluorid wieder zum Uran(IV)oxid reduziert. Dazu wird UF_6 mit Wasserdampf versetzt und unter Freisetzung von HF mit Wasserstoff bei 700°C reduziert. Das entstandene grau-schwarze Uran(IV)oxid wird anschließend in sogenannte Pellets gepresst und kann in dieser Form für die Produktion von Brennstoffelementen verwendet werden. Pro Tonne „Brennstoff“ mit einem ^{235}U Anreicherungsgrad von 3 bis 5% entstehen dabei ca. 7 bis 8 Tonnen abgereichertes Uran (depleted uranium, DU).

Die Darstellung von metallischem Uran gelingt durch die Reduktion von Urantetrafluorid UF_4 mit Calcium oder mit dem industriell vorwiegend verwendeten Aluminium und Magnesium (Ames-Process).

Uran – elektronische Eigenschaften

Das grundlegende und aktuell wieder steigende Interesse an der Chemie des Urans geht vor allem auf seine besondere Position innerhalb des Periodensystems und den daraus resultierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften zurück, die sich von den schwereren Actinoiden (Am – Lr) aber auch von den Übergangsmetallen und Lanthanoiden deutlich unterscheiden [3].

Die elektronischen Eigenschaften der früheren Actinoide (Th – Pu), zu denen auch das Uran gehört, sind in besonderem Maße durch die sogenannten „relativistischen Effekte“ beeinflusst. Durch die hohe Kernladung der Actinoiden werden



Abb. 1: Das „grüne Salz“ UF_4 (links) und Einkristalle von UF_6 (rechts). (Fotos: Florian Kraus, Phillips-Universität Marburg)

die Elektronen der inneren s- und p-Schalen stärker vom Atomkern angezogen und bewegen sich dabei so schnell, dass ihre kinetische Energie unter Anwendung der speziellen Relativitätstheorie betrachtet werden muss. Die gravitationsbedingte Zunahme der Elektronen-Kern-Anziehung führt zu einer Kontraktion der inneren s- und p-Orbitale und einer teilweisen Abschirmung der positiven Kernladung. Die Folge davon ist eine radiale Orbitalexpansion der 5f-Orbitale der frühen Actinoide und, im besonderen Fall von Uran, nähern sich dabei die 6d- und 5f-Orbitale gerade soweit energetisch an, dass die Energieniveaus nahezu identisch sind und die Orbitale leicht hybridisieren (lat. *Hybrida* = Mischling, hybridisieren = mischen) können [3]. Der Einfluss der abschirmenden Wirkung der Elektronen wird jedoch mit weiter zunehmender Kernladung der späteren Actinoiden immer geringer, so dass die Orbitalenergien der schwereren Actinoiden dann wieder weiter auseinander liegen. Für elementares Uran ergibt sich die Elektronenkonfiguration $[Rn]5f^36d^17s^2$ mit eng

beieinander liegenden 6d- und 5f-Orbitalen, die Hybridorbitale zur Bindung in Uranverbindungen ausbilden können. Durch die energetisch sehr ähnlichen Orbitale können Uran-Ionen auch eine ungewöhnlich weite Spanne von Oxidationsstufen annehmen – im Falle von Uran von +2 bis +6. Die Anzahl und Anordnung von Liganden (Ligand kommt von lat. *ligare* = „binden“ und ist ein Atom oder Molekül, welches an ein zentrales Metall-Ion binden kann) werden durch die zahlreichen f-Orbitale (Abb. 2) des Metalls bestimmt, so dass ungewöhnlich hohe Bindungszahlen mit den umgebenden Liganden (für Uran bis zu 15) und eine Vielfalt an Molekülstrukturen vorkommen. Dies erlaubt den Einsatz von Chelatliganden (Liganden mit zwei oder mehr Bindungsstellen, von griech. *chele* = Krebsschere abgeleitet) zur Bildung von löslichen, reaktiven Uranverbindungen mit verfügbaren freien Reaktionsstellen für die Umwandlung von z.B. N_2 zu Ammoniak, H_2O zur H_2 - (und O_2 -Produktion) oder CO und CO_2 für die Synthese von flüssigen Treibstoffen (s.a. Fischer-

Tropsch-Synthese) [1,2]. Die elektronenreichen und oxophilen Uran-Ionen in derart stabilisierten Uranverbindungen erlauben die reduktive Aktivierung und Umsetzung von diesen sonst nur schwer zur Reaktion zu bringenden kleinen Molekülen.

Uran – Koordinationschemie

Die Koordinations- oder auch Komplexchemie (von lat. *complexum* = umgeben, umarmt, umklammert) ist ein wichtiges Teilgebiet der Anorganischen Chemie, welches sich – im hier diskutierten Fall – mit löslichen Uranverbindungen beschäftigt, die aus einem zentralen Uranion und mehreren umgebenden Liganden bestehen. Aufgrund der Verfügbarkeit der ausreichend in der Erdkruste vorkommenden Rohmaterialien und der einfachen Handhabung beschränkt sich die synthetische Actinoidenforschung an den Universitäten ganz allgemein vor allem auf die schwachen α -Strahler Thorium und Uran. So ist z.B. durch die leicht abschirmbare α -Strahlung der Umgang mit Uran für Chemiker mit wenigen Sicherheitsvorkehrungen gefahrlos möglich (α -Strahlung kann z.B. schon durch ein einfaches Blatt Papier abgeschirmt werden). Für die Synthesechemie nimmt

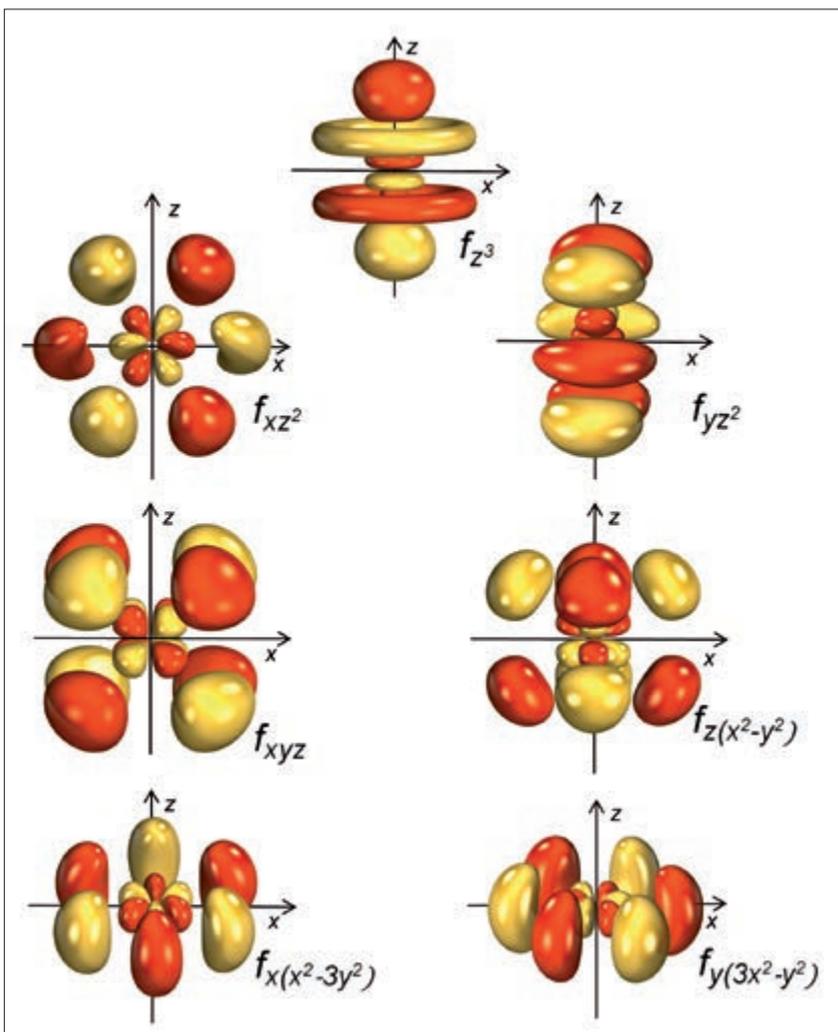


Abb. 2: Die sieben 5f-Orbitale (Bild: Dominik Munz, FAU)

das „abgereicherte“ Uran ($> 99.3\% \text{ }^{238}\text{U}$, DU) – welches als Abfallprodukt bei der Anreicherung natürlich vorkommenden Urans für Nuklearbrennstoffe anfällt – eine Sonderstellung als wertvolle Ressource ein, da es wegen seiner geringen Radioaktivität gut handhabbar und in großen Mengen verfügbar ist.

Die „klassische“ Koordinationschemie des Urans ist noch relativ jung, da es lange Zeit keine geeigneten reaktiven Ausgangsverbindungen gab, die gut definiert und in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich waren. Im Jahr 1979 wurde erstmalig ein rot-violetter U(III)-Komplex isoliert (Abb. 3, rechts), jedoch ist dessen direkte Synthese vergleichsweise aufwändig [4]. Erst die 1997 veröffentlichte Darstellung des blauen Komplexes (links) ermöglichte den „einfachen“ Zugang zur vielfältigen Uran-Koordinationschemie (Abb. 3) [5].

Um Uran für die Synthesechemie zugänglich zu machen, müssen „frisch“ produzierte Uranspäne (Abb. 4), aus einem Block zerspannt, verwendet werden. Sollten nur an Luft gela-

gerte, oberflächlich oxidierte Uranspäne zur Verfügung stehen, müssen diese zunächst mit Salpetersäure gewaschen, gespült und getrocknet und anschließend amalgamiert werden. Dann versetzt man die reaktiven Späne in organischem Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, THF) mit Iod, I_2 , und erhält nach längerem Rühren bei tiefen Temperaturen (ca. $-30\text{ }^\circ\text{C}$) den wunderschönen, blauen U(III) Komplex $[\text{U}(\text{THF})_4]$ (Abb. 3, links). Das darin stabilisierte Uran(III)-Ion ist ein außerordentlich reaktives Metallzentrum, das kreative Forscher vielfältig einsetzen, um besonders unreaktive Moleküle regieren zu lassen, wie z.B. einfache Kohlenwasserstoffe, N_2 , CO , CO_2 oder auch H_2O [1-3,6].

Uran – von der Koordinationschemie zur Katalyse

Aufgrund ihrer Oxophilie, starken Reduktionskraft und reaktiven Metall-Ligand Bindungen, erscheinen elektronenreiche Urankomplexe wie geschaffen für z.B. die wichtige Aufgabe der Energiegewinnung durch Wasserspaltung.

Jedoch gelang es Forschern erst kürzlich, der H_2 -Gewinnung mit Hilfe von Uran durch elektrokatalytische Wasserspaltung einen grundlegenden Schritt näher zu kommen. Es gelang, aus dem im Überfluss vorhandenen, abgereicherten Uranmetall einen reaktiven Urankomplex in der Oxidationsstufe +III (Abb. 5) herzustellen, der in der Reaktion mit H_2O unter Freisetzung von H_2 eine Uran-Hydroxido-Spezies bildet und durch eine elektrochemische Reduktion zurück zum Ausgangskomplex des katalytischen Zyklus geführt werden kann. Es handelt sich bei diesem Zyklus um das erste bekannte Beispiel einer katalytischen Wasserstofferzeugung durch ein f-Element [6].

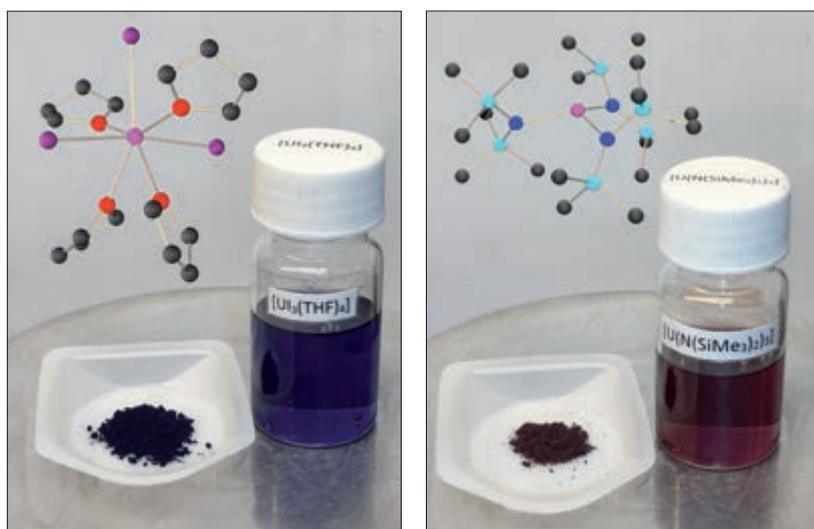


Abb. 3: Strukturen und THF-Lösungen von $[\text{U}(\text{THF})_4]$ (links) und $[\text{U}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ (rechts). (Fotos: Judith Riedhammer, FAU)



Abb. 4: Ein „Formstein“ aus Uran (8,27 kg; 99,597% ^{238}U ; ursprünglich zur Abschirmung ionisierender Strahlung verwendet) und daraus durch Bohren frisch gewonnene Uranspäne. (Foto: Andreas Scheurer, FAU)

Als Beispiel für die Umsetzung von sehr reaktionsträgen, kleinen Molekülen mit Hilfe von Urankomplexen sei letztlich noch die grundlegende Entdeckung einer stöchiometrischen Umwandlung von Luftstickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck erwähnt [7]. Diese Reaktion von N_2 und H_2 zu NH_3 , in Gegenwart eines Katalysators, ist als Haber-Bosch-Verfahren bekannt, welches für die Synthese von Düngemitteln zur Versorgung einer stetig steigenden Weltbevölkerung von immenser Bedeutung ist

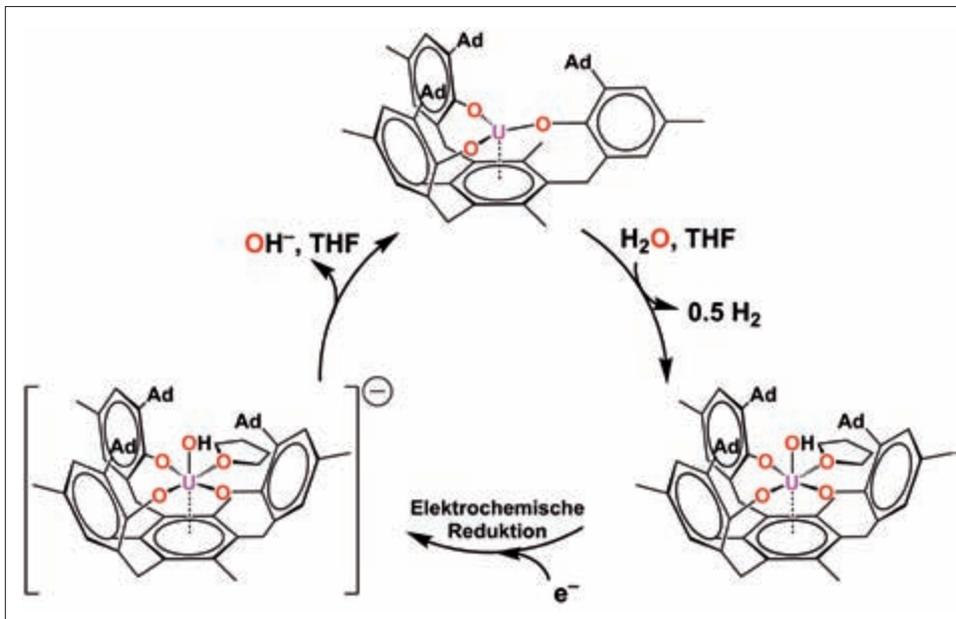


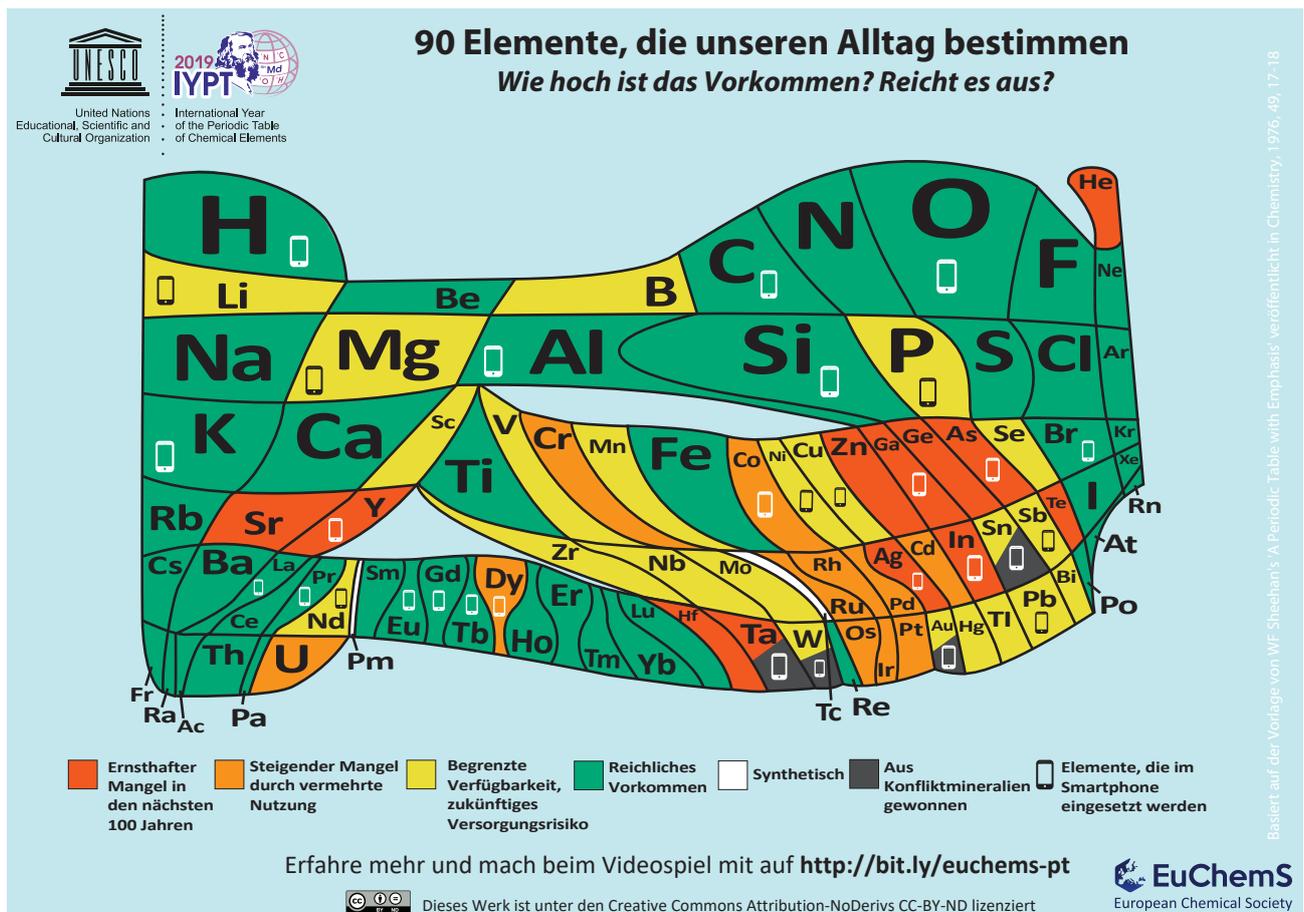
Abb. 5: Elektrokatalytische Wasserspaltung durch einen U(III)-Komplex (oben); mit H_2O kommt es zur Wasserstoffentwicklung und Oxidation zum U(IV) Komplex (unten, rechts); elektrochemische $1e^-$ -Reduktion um ein Elektron (unten links); Eliminierung eines Hydroxidions und Regeneration des aktiven U(III) Komplexes. (Karsten Meyer, FAU)

(s. Seite 60). Auch die ermutigenden Entdeckungen der Uran-basierten CO_2 -Aktivierung und Reduktion zu CO sowie der CO-Hydrierung zur Herstellung von flüssigen Treibstoffen (z. B. Methanol) zeigen ebenfalls das immense Zukunftspotential der spannenden Uranchemie.

LITERATUR:

- [1] H. S. La Pierre, K. Meyer, *Prog. Inorg. Chem.* **2014**, 58, 303–416.
- [2] A. R. Fox, S. C. Bart, K. Meyer, C. Cummins, *Nature* **2008**, 455, 341–349.
- [3] Stephen T. Little, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 2–41.
- [4] R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1507–1509.
- [5] D. L. Clark, A. P. Sattelberger, R. A. Andersen, *Inorg. Synth.* **31**, 307–315.
- [6] D. P. Halter, F. W. Heinemann, J. Bachmann, K. Meyer, *Nature* **2016**, 530, 317–321.
- [7] M. Falcone, L. Chatelain, R. Scopelliti, I. Živković, M. Mazzanti, *Nature* **2017**, 547, 332–335.

Periodensystem der Verfügbarkeit der Elemente



Dieses spezielle Periodensystem, veröffentlicht von der European Chemical Society (EuChemS), zeigt die rund 90 natürlich vorkommenden Elemente. Mit verschiedenen Farben ist die Verfügbarkeit der Elemente dargestellt. Orange oder gelb dargestellte Elemente könnten in den kommenden Jahrzehnten knapp werden. Die graue Farbe zeigt Elemente an, die unter fragwürdigen Bedingungen gewonnen werden, also in Ländern, in denen Krieg herrscht und/oder Kinderarbeit üblich ist. Das Smartphone-Symbol kennzeichnet Elemente, die in einem handelsüblichen Smartphone enthalten sind und

Etwa 30 Elemente stecken in einem Smartphone. Mehr als die Hälfte davon könnte in den kommenden Jahren knapp werden. Dafür gibt es hauptsächlich drei Gründe: 1. Manche

der Elemente kommen generell auf der Erde nur selten vor. 2. Einige Elemente kommen hauptsächlich in Konfliktgebieten vor, also in Kriegs- oder Bürgerkriegsgebieten. Dadurch ist ihre künftige Verfügbarkeit unsicher. 3: Manche Elemente lassen sich nur schwer oder gar nicht aus Elektroschrott recyceln. Allein in der Europäischen Union werden jeden Monat etwa 10 Millionen Smartphones entsorgt oder ersetzt. Durch diesen sorglosen Verbrauch wertvoller Materialien besteht die Gefahr, dass viele der natürlichen Elemente, aus denen sich die Welt um uns herum zusammensetzt, kommenden Generationen nicht mehr zur Verfügung stehen.

www.euchems.eu/euchems-periodic-table

Faszinierende Wissenschaften erleben

Kostenfrei
für Schulen:

Online-Zugang
für die ChiuZ!

E-Mail an:
chiuz-schule@wiley-vch.de



www.phiuz.de

Ist seit 50 Jahren am Puls der Physik. Aktive Forscherinnen und Forscher berichten direkt aus dem Labor, vom Südpol oder von fernen Observatorien.

Für zusätzlichen Lesespaß sorgen Serien über physikalische Alltagsphänomene, Musik- und Sportphysik, rasante Physik in Zeitlupe sowie physikalische Apps.



Leseprobe unter
<http://bit.ly/PHIUZ-2019>



www.biuz.de

Hält Sie immer auf dem Laufenden. Führende Wissenschaftler vermitteln aktuelles Wissen aus Biotechnologie, Molekularbiologie, Tier- und Pflanzenphysiologie und vielen weiteren biologischen Disziplinen.

Leserfreundlich geschrieben und attraktiv bebildert – so dass es Spaß macht, sie zu lesen!

Die Verbandszeitschrift des



Verband | Biologie, Biowissenschaften
& Biomedizin in Deutschland

Leseprobe unter
<http://bit.ly/BIUZ-2019>



www.chiuz.de

Namenhafte Experten informieren Sie hier über aktuelle Trends, spannende Forschungsergebnisse und Entwicklungen in der Chemie.

Chemie in unserer Zeit (ChiuZ) vermittelt den Spaß an der Chemie ebenso wie die Herausforderungen, denen sich Chemiker in Wissenschaft und Industrie stellen – und das schon seit über 50 Jahren.

Eine Zeitschrift der



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Leseprobe unter
<http://bit.ly/CHIUZ-2019>

Jetzt auch als App für
iOS- und Android-Geräte!

Neue Perspektiven entdecken

WILEY-VCH

Wöchentlich.
Kostenlos.
Erfolgreich.

Ihre Ausschreibungen für



Doktoranden &
Postdoc



Praktika &
Abschlussarbeiten



Wiss. Nachwuchs &
Professuren

Weitere Informationen unter

www.gdch.de/stellen

Herausgeber

Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (GDCh)
Varrentrappstr. 40-42
60486 Frankfurt am Main
Telefon: 069 7917-0
Fax: 069 7917-232
E-Mail: gdch@gdch.de
Internet: www.gdch.de

Geschäftsführer: Professor Dr. Wolfram Koch
Registernummer beim Vereinsregister: VR 4453
Registergericht Frankfurt am Main

Redaktion

Dr. Karin J. Schmitz
GDCh-Öffentlichkeitsarbeit
E-Mail: pr@gdch.de

Mitarbeit: Isabelle Kaufer

Layout/Satz

PM-GrafikDesign
Peter Mück
63607 Wächtersbach
E-Mail: mueck@pm-grafikdesign.de

Druck

Seltersdruck & Verlag Lehn GmbH & Co. KG
Emsstraße 14
65618 Selters-Niederselters
E-Mail: info@seltersdruck.de

Hinweise

Autoren, Redaktion und Herausgeber übernehmen trotz großer Sorgfalt keine Haftung für die Vollständigkeit und Richtigkeit von Inhalten oder für Druckfehler.

Frankfurt am Main, Mai 2019



Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
Varrentrappstraße 40-42
60486 Frankfurt am Main
www.gdch.de