

Chemie in Labor und Biotechnik

Analytik
Biotechnik
Optimierte Prozesse
Komplexe Materialien
Maßgeschneiderte Moleküle

Menschen und Chemie
Aus- und Weiterbildung



- Carl Auer: Cer und Licht
- Calciumcarbid und Ethin
- Schüßler-Salze
- Katalysatoren für die Abwasserreinigung

10 / 2008

Auf der Grundlage von Polymeren, die Allylgruppen in den Seitenketten enthalten, sind in der UdSSR Methaerylsäureester von Glykolen und Glycerin sowie Methaerylsäureanhydrid aufgepfropft worden. Reaktionsbedingungen 60 °C, Initiator 0,5 bis 1,0% Benzoylperoxyd, evtl. Kobaltsalze, die den Zerfall des Peroxyds aktivieren. Die so hergestellten "Pfropfungen" liefern unlösliche und unschmelzbare, dreidimensional vernetzte Polymere. Manche von diesen können bei Zimmertemperatur oder wenig erhöhter Temperatur nachgehärtet werden. Sie lassen sich als Metallkleber, als Zahnfüllung usw. verwenden. (Teilweise nach Chem. Engng. News 36, H. 32, 51 [1958]; Bericht über die International High-Polymer Conference in Nottingham [England].) E. P.

#### Reaktionen unter Druck

Von Dr. Gerhard Illing

Grundlagen

Die meisten chemischen Reaktionen werden ohne Überdruck in der flüssigen Phase ausgeführt. Die Verfahrenstechnik hierfür ist relativ einfach. Als Reaktionsgefäße eignen sich Glaskolben im Labormaßstab und Kessel im Technikum. Anders steht es bei den Umsetzungen von Gasen. Sie erfordern besondere Druckapparaturen, denn Gase besitzen im Gegensatz zu den Flüssigkeiten kein festes Volumen, sondern zeigen ein Ausdehnungsbestreben. Die Apparaturen müssen deshalb fest geschlossen sein (1. Forderung).

Ein weiterer wesentlicher Unterschied gegenüber den Flüssigkeiten besteht in der rund tausendmal geringeren Dichte<sup>1</sup>). Beispielsweise können 1000 kg Flüssigkeit in 5 Fässern mit 2001 Inhalt gespeichert werden, 1000 kg Gas in einem Gasometer von ungefähr 1000 cbm Rauminhalt. Entsprechendes würde für die Größenverhältnisse der Reaktionsbehälter gelten, wenn man die Gase nicht so gut zusammenpressen könnte.

Aus dem allgemeinen Gasgesetz von Boyle, Mariotte und Gay-Lussac

 $\begin{array}{c} PV = n \; RT = konst. \\ P = Druck; V = Volumen; R = allg. \; Gaskonstante; T = abs. \; Temperatur; n = Anzahl \; d. \; Mole \\ \end{array}$ ergibt sich, daß eine Verdoppelung des Druckes bei konstanter Temperatur eine Verdichtung des Gases auf das halbe Volumen bedingt, während Flüssigkeiten durch den gleichen allseitigen Preßdruck 50- bis 100mal weniger zu-

sammendrückbar sind. Mit steigender Verdichtung erhöht sich nicht nur der Druck, sondern in dem gleichen Maße die Konzentration der reaktionsfähigen Gasmoleküle und damit

1) Zum Vergleich die Dichten einiger Flüssigkeiten/0° und Gase/0°/760mm

 $\begin{array}{lll} {\rm Fitssignettarjo} & {\rm Gas} & {\rm Fitssignettarjo} \\ {\rm Chloroform} & 1,48 & {\rm CO}_2 & = 0,00198 \\ {\rm Methanol} & = 0,81 & {\rm Acetylen} & = 0,00117 \\ {\rm flüssige \, Luft} & = 0,92 & {\rm gasf. \, \, Luft} & = 0,00129 \\ \end{array}$ 

In dem Artikel über Calciumcarbid und Ethin von Viktor Obendrauf ab Seite 368 wird wiederholt die Reppe-Chemie angesprochen. Die Hochdruck-Reaktionen des Acetylens – so der alte Ausdruck für Ethin – stellten die Verfahrensingenieure vor neuen Herausforderungen. Grundsätzliche Aspekte der Hochdruckchemie der 50er Jahre mit Einbezug der Reppe-Chemie betrachtet der hier wiedergegebene Artikel aus CLB 01-1959.

Reaktionen unter Druck

die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Beziehung kann man einfach aus dem Gasgesetz und der reaktionskinetischen Gleichung herleiten:

$$P = \frac{n}{V} RT = e RT \ v \text{ prop. } e_A{}^n \cdot e_B{}^n$$

 $v = Reaktionsgeschwindigkeit; \frac{n}{V} = c = Konzentration$ 

Der Verdichtungsgrad wird in Atmosphärenüberdruck (atü = kg/cm²) gemessen. Wurde ein Gas z. B. auf 500 atü komprimiert, so drückt auf jeden Quadratzentimeter des Behälters das Gewicht von 500 kg. Daraus ergibt sich als 2. Forderung für eine Hochdruckapparatur, daß sie aus einem Material bestehen muß, das an der Reaktion nicht teilnimmt und außerdem den hohen Belastungen gewachsen ist.

#### $Das\ Schie\beta\text{-}\ oder\ Bombenrohr$

Das älteste Gerät, um Reaktionen unter Druck auszuführen, ist das Schieß-oder Bombenrohr. Die Namensgebung weist schon daraufhin, daß diese dick-wandigen Jenaer-Glasrohre von 2 bis 3 cm innerem Durchmesser und einer wantagen Jenac-Gastonie von 2018 5ch inheren Franke in de einen Länge von 70 bis 100 cm nicht ganz ungefährlich zu handhaben sind. Sie eignen sich nur für Niederdruckumsetzungen bis zu 30 atü und 300 °C und für Substanzen, die erst im Bereich ihrer Reaktionstemperatur gasförmig werden, also flüssig oder fest eingefüllt werden müssen. Vorteilhaft ist die große Widerstandsfähigkeit der Glaswand gegen chemische Einflüsse; deshalb verwendet man auch heute noch Bombenrohre, beispielsweise für analytische Salpetersäureaufschlüsse von organischen Substanzen nach Carius.

Vor dem Versuchsbeginn wird der zu erwartende Maximaldruck mit Hilfe der Gasgleichung (siehe oben) annähernd berechnet unter der Berücksichtigung, daß 1 Mol flüssiges oder festes Reaktionsgut beim Übergang in den gasförmigen Zustand 22,4 Liter einnehmen wird.

Aus Sicherheitsgründen empfiehlt es sich deshalb, das Rohr nur zu einem Drittel des Volumens zu füllen, um der Ausdehnung der Reaktionsflüssigkeit beim Aufheizen genügend Spielraum zu lassen. Der Gasraum über der Flüssigkeit wirkt als elastisches Polster. Würde die Flüssigkeit das ganze Volumen des Einschmelzrohres ausfüllen, so würde das Rohr infolge der wesentlich schlechteren Elastizität der Flüssigkeiten bei der thermischen Ausdehnung soniechteren Enschaftat der Frissigkeiten bei der die einstellen Ausgehindig sofort zersprengt werden. Sind außerdem Zersetzungsreaktionen zu erwarten, so wird man entsprechend noch weniger nehmen. Beim Einfüllen ist darauf zu achten, daß die Innenwand in der Nähe der Zuschmelzstelle rein bleibt, um die Bildung rissiger und brüchiger Stellen beim Zuschmelzen zu vermeiden. Die Öffnung des Rohres wird zu einer Kapillare ausgezogen und fachmännisch verschmolzen. Nach dem Erkalten legt man es in ein eisernes Mantelrohr, darin bleibt es, solange das Schießrohr zugeschmolzen ist.

Erhitzt wird in einem Schießofen, der sich in einem besonderen Bombenraum befindet. Die Kapillare zeigt dabei etwas erhöht gegen den Splitterfänger

(herabhängende Ketten oder Sandsäcke). Die Öfen werden elektrisch geheizt, Thermoelemente gestatten außerhalb des Bombenraumes eine genaue Temperaturkontrolle und -regelung.

Nach beendigter Reaktion wird das erkaltete Rohr mit dem eisernen Mantel aus dem Ofen herausgenommen. Für den persönlichen Schutz ist es ratsam und in vielen Laboratorien Vorschrift, Schutzkleidung, Schutzbrille und Schutzhelm zu tragen. Zur Öffnung des Schießrohres erhitzt man die herausschauende Kapillare punktförmig mit einer spitzen Flamme, die Gase durchbrechen von innen die weich gewordene Stelle, und man kann nun gefahrlos das Rohr vollends aufschmelzen und dann entleeren.

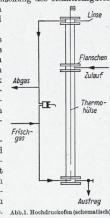
### Autoklaven und Bomben

Für größere Ansätze und vor allem für Reaktionen unter erhöhtem Druck verwendet man metallische Einschlußgefäße. Für Niederdruckreaktionen bis zu 35 atü eignen sich noch kesselförmige Autoklaven mit Rührwerk. Hochdruckreaktionen von 35 bis 7000 atü werden in Schüttel- oder Rollbomben ausgeführt. Das sind dickwandige, beiderseits verschraubbare Stahlröhren, ausgerüstet mit einem Manometer, einer Thermohülse zur Aufnahme der Thermoelemente und einem Ventil zum Aufpressen von Gasen bzw. zum Entspannen der Bombe. Wie der Name andeutet, geschieht die Durchmischung des Reaktionsgutes

in der Bombe durch Schütteln oder Rollen. Daneben

gibt es noch Spezialbomben mit Magnetrührer und Ultraschallmischer. Da die Metalle gegen chemische Angriffe weitaus empfindlicher sind als Glas, ist vor Ausführung des ersten Bombenversuchse zu überlegen und zu prüfen, welches Material für die spezielle Reaktion am besten geeignet sein wird. Zu diesem Zweck werden kleine Metallbleche aus verschiedenen Le-gierungen und Metallen den Reaktionseinwirkungen ausgesetzt. Der Gewichtsverlust der einzelnen Bleche (Korrosionsproben) ist ein Maß für die auftretende Korrosion.

Die gebräuchlichsten Bomben (Autoklaven) bestehen aus einem Stahlmantel, dessen Innenwand mit einem widerstandsfähigeren Spezialblech ausgekleidet ist. Zur Sicherung ist der Mantel mit feinen Bohrungen versehen ("Boschlöchern"), durch die das Gas oder das Reaktionsprodukt, stark gedrosselt, austreten kann, wenn die Auskleidung an einer Stelle durchgefressen oder schadhaft wurde. Abb.1. Hochdruckofen (sch



Fortsetzung auf Umschlagseite 3



### Liebe CLB-Leserin, lieber CLB-Leser,

Prof. Dr. Rolf Dobischat, der Präsident des Deutschen Studentenwerks, hat sich am 18. Oktober im Westdeutschen Rundfunk erneut deutlich gegen Studiengebühren ausgesprochen: "Sie sind sozial- und bildungspolitisch falsch. Studiengebühren belasten gerade einkommensschwächere Studierende und deren Eltern. Die Politik ist sich einig darin, dass wir mehr soziale Durchlässigkeit in Richtung eines Hochschulstudiums brauchen. Warum baut sie dann nicht soziale Barrieren wie Studiengebühren wieder ab?"

Da ist was dran. Die soziale Herkunft in Deutschland entscheidet offenbar deutlich über den Bildungsweg eines Menschen. Von 100 Akademikerkindern studieren 83, von 100 Nicht-Akademikerkindern nur 23. Besonders deutlich: Von 100 Einser-Abiturienten wollen 81 sicher studieren, von 100 Einser-Abiturienten aus Nicht-Akademikerfamilien aber nur 68. 500 Euro Studiengebühren im Semester machten mit 83 Euro im Monat immerhin elf Prozent des durchschnittlichen monatlichen studentischen Budgets von 770 Euro aus. Das trifft vor allem jenes Drittel der Studierenden, das weniger als den BAföG-Höchstsatz von 640 Euro zur Verfügung hat. Ausweg: Man sucht sich Jobs. Ich selbst habe durch eine Vielzahl von Jobs während meines Studiums vielleicht mehr fürs Leben gelernt als durch das Studium selbst, u.a als technischer Zeichner, Laborassistent in einem radiochemischen Labor (wäre heute aus Sicherheitsgründen gar nicht mehr möglich), Assistent in der Röntgenabteilung einer Uniklinik (eigentlich ohne Ausbildung – ich lernte "by doing" – gar nicht erlaubt, aber damals dringend nachgefragt), Testkäufer, Arzte-Interviewer und freier Journalist. Einer kurzen Studienzeit war dies jedoch abträglich. Bei den heute noch mehr verschulten Studien kommt man da schnell in eine Zwickmühle.

Studiengebühren-Befürworter argumentieren natürlich: Die Studenten verdienen nachher mehr, und die Studiengebühren können sie als Kredit von der Kreditanstalt für Wiederaufbau bekommen, als gut verdienende Angestellte dann zurückzahlen. Wie praktisch, das die Zinsen für solche Kredite variabel sind, und die KfW entsprechende Zinsen erst gerade auf ca. sieben Prozent angehoben hat, weil sie durch ihren selbstverschuldeten 400 Millionen Schuss-inden-Ofen etwas klamm ist...

Wen wundert es da noch, dass jüngst eine Umfrage des Hochschul-Informations-Systems zutage gebracht haben soll: Studiengebühren schrecken deutlich mehr junge Menschen vom Studium ab als bisher angenommen. Demnach sollen im Abiturienten-Jahrgang 2006 wegen der neuen Gebühren bis zu 18000 junge Menschen kein Studium aufgenommen haben. "Sollen" muss man formulieren: Die Studie, aufgegeben von BMBF-Chefin Annette Schavan, liegt seit Wochen unter Verschluss. Die Wahrheit will wohl keiner wahr haben, erst recht nicht im Umfeld eines "Bildungsgipfels"; mit Bildungsthemen will sich gerade die CDU im kommenden Wahlkampf profilieren. Der Bildungsgipfel zwischen Bund und Ländern in Deutschland am 22. Oktober ging übrigens aus wie das Hornberger Schießen: Absichten wurden erklärt, die Deutschland endlich international bei der Bildung in den vorderen Bereich bringen sollen. Die Hochschulrektorenkonferenz reagierte enttäuscht. Ein Bildungsgipfel ohne verbindliche Finanzvereinbarung bringe die Hochschulen nicht weiter, sagte die HRK-Präsidentin Margret Wintermantel. Laut OECD hinken wir derzeit deutlich hinter anderen Ländern hinterher. Absichtserklärungen; nur weiß wieder einmal niemand, wo das Geld dafür herkommen soll...

Um es klar zu sagen: Ich bin nicht gegen bezahlte Bildung; schließlich kostet ja auch die CLB Gebühren ;-) Die Bildungskosten sollten jedoch in solch einer Weise erhoben werden, dass diejenigen, die sich noch kein Finanzpolster zulegen konnten, eben die Schüler und Studenten, möglichst keine Last daraus tragen. Und das Bildungssystem sollte eine individuelle Förderung von Studenten ermöglichen, die gerade einmal eine Schwächephase durchleben. Dass so etwas erfolgreich funktioniert zeigt seit langen das Studiensystem im britischen Cambridge. Dort gibt es in ihrer Funktion verschiedene Mentoren, die sowohl auf die psychische Stabilität der Studenten achten – jeder Studienabbrecher ist einer zuviel – wie auch wöchentlich fachlich helfen, in Studentengruppen mit etwa drei Studenten...

Ich würde mich freuen, wenn man sich in Deutschland endlich mal wieder etwas mehr am Menschen orientiert, das Menschliche in die Überlegungen einbezieht, bei Problemen entsprechende Lösungen findet, und nicht nur durch Geldzuweisungen oder -kürzungen versucht, etwas zu verbessern.

Ihr

Rolf Wisherth



### **INHALT**



Calciumcarbid und Ethin im fernöstlichen Aufwind Grubenlampe und Wühlmausgas	368
Schüßler-Salze Heilung mit einem Dutzend Mineralsalzspuren	382
Arzneimittelspuren im Abwasser Umweltfreundliche Katalysatoren für die Abwasserreinigung	390



Editorial	361
Impressum	363
F & E im Bild	363
Unternehmen	364
Personalia	366
Förderungen / Preise	367
Forschung und Technik	394
Neue Produkte	397
Bezugsquellenverzeichnis	399



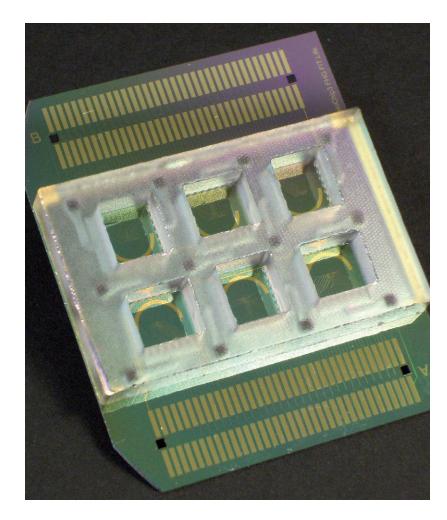
Zum Titelbild
Das Element Cer befindet
sich sowohl in Glühstrümpfen
von Gaslaternen wie auch in
Zündsteinen von Feuerzeugen.
Carl Auer führte es zu diesen
Anwendungen (siehe Artikel
ab Seite M74; Fotos: Kickuth).

# **ILB-Memory**

Anbau nachwachsender Rohstoffe:	
Konstant bei 2 Millionen Hektar	_M73
Nützliche Ratgeber 139	
Broschüren, Datenbanken und Filme	_M68
Vor 150 Jahren geboren: Dr. Carl Auer Freiherr von Welsbach	
Was Funkensteine, Gasglühstrümpfe und Osram gemeinsam haben _	_M74
Chemikalienschutzhandschuhe	
Häufiger wechseln als Hersteller angeben	_M79
Probenvorbereitung	
Mehrere richtige Antworten sind möglich	_M80

### **Chip schont Tiere**

Fraunhofer FIT hat im Rahmen des BMBF-Projekts "Aktivates" ein multifunktionales Mikrosystem entwickelt. Damit können präzise toxikologische Profile von chemischen Substanzen – u.a. notwendig aufgrund der REACH-Direktive ohne Tierversuche erstellt werden. Eingesetzt werden embryonale Stammzellen der Maus. Der Projektkoordinator Axiogenesis AG kann aus embryonalen Stammzellen der Maus gezielt etwa zwanzig unterschiedliche Zell- und Gewebetypen (u. a. Herz-, Leber- und neuronale Zellen) herstellen. An diesen Zellen werden gewebe- und organspezifische Effekte in vitro nachgestellt. Das Fraunhofer-Institut hat dazu ein multifunktionales Mikrosystem mit einem Bio-Chip als zentrale Komponente entworfen, mit dem die Umgebungsbedingungen für Zellen und Gewebe reproduzierbar einstellbar sind. Über multiple Sensoren am Boden der Kultivierungskammern werden detaillierte Informationen über das Zellverhalten gewonnen. Somit ist es möglich, von einer chemischen Substanz ein präzises toxikologisches Profil zu erstellen, wie es ansonsten bisher nur im Tierversuch möglich war. Durch die mehrwöchige Kultivierung und Behandlung im Bio-Chip können insbesondere (sub)chronische Effekte studiert werden (Abb.: Fraunhofer FIT).



### **Impressum**

#### CLB

Chemie in Labor und Biotechnik

### Verlag:

Agentur & Verlag Rubikon für technische und wissenschaftliche Fachinformation – Rolf Kickuth Anschrift:

CLB, Agentur & Verlag Rubikon Bammentaler Straße 6–8 69251 Gaiberg bei Heidelberg Deutschland

E-Mail: redaktion@clb.de

#### Gründungsherausgeber:

Dr. Dr. h.c. Wilhelm Foerst (†) Prof. Dr. Wilhelm Fresenius (†)

#### Herausgeber:

Prof. Dr. Dr. U. Fitzner, Düsseldorf Prof. Dr. K. Kleinermanns, Düsseldorf Prof. Dr. Heinz-Martin Kuß, Duisburg, Prof. Dr. J. Schram, Krefeld Prof. Dr. Georg Schwedt, Bonn Dr. Wolfgang Schulz, Stuttgart Prof. Dr. G. Werner, Leipzig.

### Redaktion:

Rolf Kickuth (RK, verantwortlich; E-Mail: kickuth@clb.de), Dr. Christiane Soiné-Stark (CS, E-Mail: stark@clb.de).

#### Ständige Mitarbeiter:

Dr. Maren Bulmahn, Bensheim; Ans de Bruin (Grafik), Heidelberg; Prof. Dr. Wolfgang Hasenpusch, Hanau; Dr. Mechthild Kässer, Diekholzen; PD Dr. Röbbe Wünschiers, Quedlinburg.

### VBTA-Verbandsmitteilungen:

Thomas Wittling, Raiffeisenstraße 41, 86420 Diedorf Telefon (0821)327-2330 Fax (08 23 8) 96 48 50 E-Mail: info@vbta.de

#### Anzeigenservice:

Natalia Bajramovic
CLB, Agentur & Verlag Rubikon
Bammentaler Straße 6–8
69251 Gaiberg bei Heidelberg
Telefon (0 62 23) 97 07 43
Fax (0 62 23) 97 07 41
E-Mail: service@clb.de

### Abonnentenbetreuung:

Natalia Bajramovic E-Mail: service@clb.de

### Layout und Satz:

Agentur & Verlag Rubikon Druck: Printec Offset, Ochshäuser Straße 45, 34123 Kassel

CLB erscheint monatlich.

#### Bezugspreise:

CLB Chemie in Labor und Biotechnik mit der Beilage "CLB-MEMORY". Einzelheft – außerhalb des Abonnements – 10,00 Euro, im persönlichen Abonnement jährlich 98,35 Euro zuzüglich Versandkosten; ermäßigter Preis für Schüler, Studenten und Auszubildende (nur gegen Vorlage der Bescheinigung) jährlich 76,45 Euro zuzüglich Versandkosten, inkl. 7% MWSt. Ausland sowie Firmenabonnements (Staffelpreisliste nach Anzahl) auf Anfrage. Bezug durch den Buchhandel und den Verlag. Das Abonnement verlängert sich jeweils um ein weiteres Jahr, falls nicht 8 Wochen vor Ende des Bezugsjahres Kündigung erfolgt.

Erfüllungsort ist Heidelberg. Mitglieder des VBTA, des VCÖ sowie des VDC erhalten die CLB zu Sonderkonditionen.

#### Anzeigenpreisliste:

Nr. 46 vom 01. 12. 2006.

Bei Nichterscheinen durch Streiks oder Störung durch höhere Gewalt besteht kein Anspruch auf Lieferung.

Die Zeitschrift und alle in ihr enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar.

Für die Rückgabe unverlangt eingesandter Buchbesprechungsexemplare kann keinerlei Gewähr übernommen werden.

ISSN 0943-6677







### **NACHRICHTEN & NOTIZEN**

Sartorius hat in Polen und Ungarn neue Vertriebsgesellschaften gegründet. Mit der "Sartorius Mechatronics Poland" und der "Sartorius Stedim Poland" in Posen sowie der "Sartorius Mechatronics Hungária" und "Sartorius Stedim Hungária" in Budakeszi stärkt das Unternehmen seine Präsenz in Osteuropa. Zuvor vermarktete Sartorius seine Produkte und Dienstleistungen in diesen Ländern über örtliche Vertriebspartner, die in die neuen Gesellschaften integriert werden. Die Merck KGaA verlängert ihre bestehende strategische Allianz mit Nano-Terra, Inc., einem führenden Unternehmen in der Nanotechnik. Im Rahmen der neuen Vereinbarung, die die Partnerschaft bis Ende 2011 verlängert, wird Nano-Terra neue Applikationstechniken für vorhandene Materialien von Merck entwickeln, die auf neue Absatzmöglichkeiten ausgerichtet sind, welche kleinere Merkmalsgrößen für bestimmte druckbare Elektronikkomponenten erfordern. Die beiden Vertragspartner werden sich die Vermarktungsrechte weltweit teilen.

**Die Evonik Degussa GmbH**, Essen, hat an die Solvias AG, Basel (Schweiz), eine exklusive Lizenz zur Entwicklung, Herstellung und Vermarktung der Ligandenfamilien catASium und cataCXium vergeben. Evonik, ein führender Lieferant von katalytischen Systemlösungen, wird weiterhin im Bereich der Homogenkatalyse die Katalysatoren der Reihe catMETium für Metathese-Reaktionen herstellen und anbieten. Solvias gilt als leistungsfähiges Kompetenzcenter für Homogenkatalyse und Hochdurchsatzscreening.

**Die Bayer Innovation GmbH** und Kentucky Bioprocessing, LLC (KBP) entwickeln am Standort von KBP in Owensboro (Kentucky) gemeinsam eine Produktionsanlage für die Herstellung von Biopharmazeutika. Hier sollen in Zukunft mit der maglCON-Technik von Bayer in Tabakpflanzen "Plant made Pharmaceuticals" und weitere hochwertige Produkte im industriellen Maßstab hergestellt werden.

**BASF und Oemeta** wollen weiterhin bei der Entwicklung neuer Industrieschmierstoffe kooperieren. Mit ihren Zwischenprodukten leistet die BASF einen entscheidenden Beitrag zur Entwicklung moderner Schmierstoffe für die metall- und glasbearbeitende Industrie. Die Oemeta Chemische Werke GmbH in Uetersen bei Hamburg zählt zu den weltweit führenden Herstellern von Industrieschmierstoffen (Kühlschmierstoffe und Multifunktionsöle).

Affiris GmbH, Wien, gab jetzt den wohl größten jemals in Österreich getroffenen Biotech-Lizenzabschluss bekannt. Im Rahmen des Abkommens erhält das Unternehmen von GlaxoSmithKline Biologicals, der Impfstofftochter des Pharma-Riesen GlaxoSmithKline, insgesamt bis zu 430 Millionen Euro sowie mögliche Tantiemen in Milliardenhöhe. Vertragsgegenstand sind mehrere Alzheimer-Impfstoffe aus dem Affiris Entwicklungsprogramm.

### Roche investiert in Diagnostika

### Roche baut weiter in Penzberg

Roche investiert 215 Millionen Schweizer Franken (136 Millionen Euro) in die Forschung und Entwicklung sowie die Produktion am deutschen Standort Penzberg bei München.

Mit dieser Investition wird ein Gebäude für Roche Diagnostics realisiert, das variabel nutzbar sein wird. Es entstehen Labor- sowie Produktionsflächen für die Bereiche Roche Applied Science und Roche Professional Diagnostics. Der Konzern reagiert damit auf das anhaltende Marktwachstum bei Forschungsreagenzien unter anderem für das LightCycler System in der Echtzeit-PCR.

Das 30 400 Quadratmeter große "Diagnostics Operations Complex (DOC)" wird von den Bereichen Entwicklung und Produktion ab Mitte 2010 gemeinsam genutzt. Es werden dort biotechnisch

hergestellte Test-Kits für die Immundiagnostik produziert, die auf Diagnosesystemen wie COBAS und Elecsys eingesetzt werden. Insgesamt wird in dem neuen Bau Platz für etwa 120 Personen geschaffen.

Die Immundiagnostik ist für Roche ein wichtiger Wachstumsmarkt. Eine große Rolle spielen dabei unter anderem heterogene Tests, etwa für die Herz-Kreislauf-Diagnostik mit den Herzmarkern NT-proBNP für akute und chronische Herzinsuffizienz und Troponin T für die Herzinfarktdiagnostik. Des weiteren kontrollieren Ärzte mit den immunologischen Tests von Roche beispielsweise die Schilddrüsenfunktion, bestimmen Krebsmarker, weisen Infektionskrankheiten wie Hepatitis und HIV nach oder helfen, die Wirksamkeit von Medikamenten in der Therapie zu kontrollieren.

## QIAGEN übernimmt Biosystems von Biotage Assay Technik komplettiert

Qiagen N.V. hat alle Anteile des Geschäftsbereiches Biosystems von Biotage AB für etwa 53 Millionen US\$ erworben.

Außerdem leistet Qiagen Meilensteinzahlungen über die nächsten vier Jahre von bis zu 7 Millionen US\$, die von der Erreichung bestimmter Umsatzziele abhängig sind

Biotage AB (Uppsala, Schweden) ist ein börsennotiertes Unternehmen, das Produkte für die molekulare Analyse und die medizinische Chemie entwickelt, produziert und vertreibt.

Biosystems hat sich vor allem mit der Entwicklung von Pyro sequencing, einer neuen Technik in der DNA-Sequenzierung einen Namen gemacht. Die patentierte Technik kann signifikant längere Sequenzen bestimmen und wird im hochparallelen Auslesemodus eingesetzt, zum Beispiel bei der Sequenzierung ganzer Genome. DNA-Sequenzen von bis zu 100 Basenpaaren können in Echtzeit zu einem Preis von einem US-Dollar ausgelesen werden.

Zur Automatisierung von Pyrosequenzierung hat Biosystems die PyroMark-Instrumentation entwickelt, das weltweit erste System zur Echtzeitsequenzierung von DNA. Sie erlaubt damit den Nachweis nicht nur bekannter sondern auch unbekannter DNA-Sequenzen und Mutationen in der jeweiligen Zielregion.

Der Erwerb einer sequenzbasierten Nachweis- und Quantifizierungstechnik ergänzt Qiagens bestehendes Portfolio von Detektionsplattformen.

### Shimadzu

### Preis von Frost&Sullivan

Shimadzu, weltweit eines der führenden Unternehmen in der Instrumentellen Analytik, wurde mit dem Europäischen Frost & Sullivan "Product Line Strategy Award" für das Segment Massenspektrometrie ausgezeichnet.

Dieser Preis wird jedes Jahr einem Unternehmen verliehen, das Kundenbedürfnisse und Produktanforderungen besonders berücksichtigt. Dazu zählt die Optimierung und Abstimmung des Produktportfolios hinsichtlich Preis-, Leistungs- und Ausstattungsanforderungen des Markts. Zu Beginn des Jahres 2008 wurde mit AXIMA eine neue MALDI-TOF-MS-Serie erfolgreich eingeführt. Die Geräte der AXIMA-Baureihe passen sich den Arbeitsprozessen der Nutzer an, indem sie manuelle Einzelprobenerfassung genauso unterstützen wie eine vollautomatische datenabhängige Analyse. In der Biomarker-Identifikation lassen sich bei der Analyse erhaltene Daten an alternative Verarbeitungsmodule exportieren, die vergleichende Analysen Standarddatenformaten erlauben.

### Sanofi-Aventis Deutschland GmbH

### 125 Jahre – neue Fertigung

Die Sanofi-Aventis Deutschland GmbH feierte am 23. Oktober ein besonderes Jubiläum: Vor 125 Jahren begann am Standort Frankfurt-Höchst mit dem fiebersenkenden und schmerzstillenden Medikament Antipyrin eine erstaunliche Geschichte.

Sie mündete in einem der weltweit führenden Pharmaunternehmen. Pünktlich zum Jubiläum verließ am selben Tage der 125millionste Insulin-Pen die Fertigung im neuen Pen-Werk am Standort Frankfurt-Höchst, das ebenso am 23. 10. offiziell eingeweiht wurde. Jean-François Dehecq, Vorsitzender des Verwaltungsrats von Sanofi-Aventis, hatte im März 2006 den Grundstein dafür gelegt, das Unternehmen dafür eine Investition von insgesamt 150 Millionen Euro bereitgestellt. Innerhalb von nur 18 Monaten ist es gelungen, einen 25 000 Quadratmeter großen Standort einschließlich Hochregallager zu erschließen und in Betrieb zu nehmen. Mittlerweile sind die Mehrzahl der Mitarbeiter und der neuen Fertigungslinien eingezogen.

### Industriearmaturen-Branche boomt

Für 2008 erwartet die Industriearmaturen-Branche ein Umsatzwachstum von elf Prozent. Allein in der ersten Hälfte des Jahres erzielten heimische Armaturenhersteller bereits ein Plus von zwölf Prozent. wie der VDMA-Fachverband Armaturen gerade bekanntgab. Während der Umsatz innerhalb Deutschlands in der ersten Jahreshälfte um 14 Prozent stieg, verzeichnete der Export von Industriearmaturen sogar ein Plus von 19 Prozent. Damit entspricht die Entwicklung der deutschen Armaturenbranche dem globalen Trend: Eine Studie der amerikanischen Mcllvaine Company ergab, dass der weltweite Umsatz im Bereich Armaturen in den kommenden fünf Jahren um 25 Prozent steigen wird, das entspricht einem Umsatzvolumen von 56 Milliarden Dollar. Wichtigstes Abnehmerland für deutsche Industriearmaturen ist China, dicht gefolgt von Russland. Zunehmend wichtiger werden auch Märkte wie Saudi-Arabien und Indien.

### Linde weiht neuen Steamreformer ein

Linde wächst am Standort Burghausen: Ein neuer Steamreformer versorgt direkt die benachbarten Unternehmen OMV Deutschland GmbH und Wacker Chemie AG mit hochreinem Wasserstoff (Qualität 5.0, das entspricht einer Reinheit von mindestens 99,999%). Seine Kapazität übersteigt mit 11 000 m³ Wasserstoff pro Stunde die Gesamtleistung der zwei schon bestehenden Anlagen, deren Leistung bei insgesamt 7400 m³ Wasserstoff pro Stunde liegt.

Beim Steamreforming-Verfahren wird der Wasserstoff aus Erdgas (zu 98% aus Methan) gewonnen. Dafür wird Erdgas in einem vorgegebenen Mengenverhältnis mit Wasserdampf gemischt und bei einer Temperatur von mehr als 820°C an einem Katalysator thermisch "gecrackt". Dabei wird der Wasserstoff

vom Kohlenstoff abgespalten und es bildet sich ein wasserstoffreiches Synthesegas. Dieses wird anschließend in einer Druckwechseladsorptionsanlage in seine Bestandteile zerlegt. Der reine Wasserstoff steht dann mit einem Druck von 30 bar zur Verfügung.



EUROHORCS Dieter Imboden, Präsident des Nationalen Forschungsrats des Schweizerischen Nationalfonds (SNF), ist in Wien zum neuen Präsidenten von EuroHORCs (European Heads Of Research Councils) gewählt worden. Damit präsidiert erstmals ein Schweizer Vertreter diese etablierte wissenschaftspolitische Plattform, die ein wichtiger Partner der Europäischen Union in der europäischen Forschungspolitik ist.

GPW Prof. Dr. Olaf Christen von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg wurde zum neuen Präsidenten der Gesellschaft für Pflanzenbauwissenschaften (GPW) gewählt. Christens Amtszeit beträgt drei Jahre. Die GPW ist die wissenschaftliche Fachgesellschaft für die Bereiche Acker- und Pflanzenbau, Ertragsphysiologie, Modellierung und Grünlandwirtschaft.

IISB Das Fraunhofer-Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie IISB in Erlangen bekommt einen neuen Leiter: Prof. Dr. Lothar Frey übernimmt den Stab von Prof. Dr. Heiner Ryssel, der nach 23-jähriger erfolgreicher Tätigkeit als Institutsleiter des IISB in den Ruhestand geht.

JUMO Carsten Juchheim wurde zum dritten Geschäftsführer des 1948 gegründeten Familienunternehmens Jumo GmbH & Co. KG berufen. Damit ist er neben seinem Vater, Bernhard Juchheim, und seinem Bruder, Michael Juchheim, der dritte alleinvertretungsberechtigte Geschäftsführer der Jumo-Unternehmensgruppe.

PEG Der Direktor des Institutes für Medizinische Mikrobiologie am Universitätsklinikum Jena, Prof. Dr. Eberhard Straube, ist zum Präsidenten der Paul-Ehrlich-Gesellschaft für Chemotherapie e. V. (PEG) gewählt worden. Die Gesellschaft fördert Studien auf dem Gebiet der antimikrobiellen Chemotherapie und befasst sich mit dem Phänomen der Antibiotikaresistenz von Bakterien.















### **EHRUNGEN**

Zwei Pioniere der Biotechnologie wurden im Rahmen der diesjährigen European BioPerspectives in Hannover ausgezeichnet: Prof. Dr. Alfred Pühler (68), Bielefeld, erhielt die Dechema-Medaille für seine Verdienste um die Weiterentwicklung der Biotechnologie-Aktivitäten der Dechema, die Integration von Fachsektion und Forschungsausschuss, die Intensivierung der Zusammenarbeit mit nationalen und internationalen Organisationen und sein Wirken bei der Definition aktueller Themen für die Forschungsförderung. Prof. Dr. Christian Wandrey (65), Jülich, wurde die Dechema-Plakette überreicht als Auszeichnung für seine Verdienste um die interdisziplinäre Zusammenarbeit mit anderen Fachgesellschaften und seine wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiet der industriellen Biotechnologie, die die Zusammenarbeit der akademischen Forschung mit der Industrie gefördert haben.

Dr.-Ernst-Wiethoff-Preis 2008 für innovative klinische Forschung wurde in diesem Jahr an den Biologen Prof. Dr. Jan Münch (36) vom Institut für Virologie des Universitätsklinikums Ulm vergeben. Prof. Münch erhielt das Preisgeld in Höhe von 25000 Euro in Anerkennung seiner Forschung zur Entdeckung eines neuen Proteins, das das Eindringen des HI-Virus in die T-Helfer-Zellen der menschlichen Immunabwehr verhindert. Der so entstandene, neue HIV-Hemmstoff könnte möglicherweise eine neue Klasse antiviraler Medikamente im Kampf gegen AIDS begründen.



Bundespräsident Horst Köhler hat in Rostock den 16. Deutschen Umweltpreis der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) überreicht. Der mit 500000 Euro dotierte Preis steht in diesem Jahr im Zeichen nachhaltigen Wirtschaftens und schonenden Umgangs mit Rohstoffen. Verliehen wird er an den Dekan der Donald Bren School für Umweltwissenschaft und -management der Universität Kalifornien (Santa Barbara), Prof. Dr. Ernst Ulrich von Weizsäcker (69), und an den Gründer des mittelständischen Biotech-Unternehmens Brain AG (Zwingenberg), Dr. Holger Zinke (45). Von Weizsäcker wird dafür ausgezeichnet, dass er seit Jahrzehnten hervorragende Überzeugungsarbeit weltweit für nachhaltiges Wirtschaften in Politik, Wirtschaft und Gesellschaft leistet. Holger Zinke bekommt die Auszeichnung, weil es ihm gelungen ist, mit innovativer weißer Biotechnologie neuartige Wirkstoffe aus der Natur mit großem Erfolg für die industrielle Produktion bereitzustellen und damit die Umwelt zu entlasten.

Der Preisträger des mit 50000 Euro dotierten "Familie-Hansen-Preises 2009" der Bayer Science & Education Foundation ist Prof. Dr. Patrick Cramer. Seine Forschungsergebnisse über die molekularen Mechanismen der Gen-Transkription können helfen, neue Therapieansätze zur Bekämpfung von Krankheiten zu finden und biotechnologische Verfahren zu verbessern. Der 39-jährige Forscher der Ludwig-Maximilians-Universität München hat mit seinen Arbeiten zum Verständnis der Transkription beigetragen, insbesondere zur Aufklärung der Struktur und Funktion der RNA-Polymerase.

Der Heidelberger Wissenschaftler Dr. Derk Frank hat entdeckt, dass das Eiweiß Calsarcin 1 krankhafte Veränderungen des Herzens durch Überlastung verhindert und ist dafür mit dem Gotthard-Schettler-Preis für Herz- und Kreislaufforschung 2008 ausgezeichnet worden. Der

Forschungspreis ist mit 10 000 Euro dotiert und nach dem bekannten Heidelberger Kardiologen Gotthard Schettler, Direktor der Medizinischen Universitätsklinik von 1963 bis 1986, benannt. Dr. Derk Frank teilt sich die Auszeichnung mit Dr. Dietmar Trenk, Herz-Zentrum Bad Krozingen. Calsarcin 1 kommt nur in den Zellen des Herzmuskels vor und hemmt den Mechanismus (Calcineurin-Signalweg), der zu der Verdickung des Herzmuskels führt.

Die Biologin Prof. Dr. Elizabeth H. Blackburn (59), Abteilung für Biochemie und Biophysik der Universität von Kalifornien in San Francisco, und die Biologin Prof. Dr. Carol Greider (47), Direktorin der Abteilung für Molekularbiologie und Genetik der Johns Hopkins Universität in Baltimore, erhalten den mit 100000 Euro dotierten Paul Ehrlich- und Ludwig Darmstaedter-Preis 2009 für ihre Forschung "zur Entdeckung der Telomeren und der Telomerase und Aufklärung ihrer Bedeutung für die Zellteilung und Zellalterung". Die neu entdeckte Telomerase kann die Verkürzung der Telomeren unterbinden und wirkt damit der Zellalterung entgegen.

Die mit je 5000 Euro dotierten Hauptpreise 2008 der Stiftung der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie gingen an Prof. Dr. Michael Hensel, Institut für Medizinische Mikrobiologie, Immunologie und Hygiene der Universität Erlangen und an Prof. Dr. Thomas Rudel, Lehrstuhl für Mikrobiologie an der Universität Würzburg. Prof. Hensel wurde für seine Arbeiten zur Entwicklung von eleganten Methoden ("signature-tagged mutagenesis") ausgezeichnet, die es erlauben, Virulenzgene von bakteriellen Mikroorganismen zu identifizieren. Prof. Rudel erhielt die Auszeichnung für seine Arbeiten zur Aufklärung des Mechanismus der durch Neisserien ausgelösten Apoptose in Epithelzellen und Phagozyten.

### Communicator-Preis der DFG zum zehnten Mal ausgeschrieben

Zum zehnten Mal schreibt die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) den Communicator-Preis. Wissenschaftspreis des Stifterverbandes für die Deutsche Wissenschaft, mit einer Preissumme von 50000 Euro aus. Dieser persönliche Preis wird an Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler vergeben, die sich in herausragender Weise um die Vermittlung ihrer wissenschaftlichen **Ergebnisse** in die Öffentlichkeit bemüht haben.

Der Communicator-Preis richtet sich an Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler aller Fachrichtungen, die ihre Forschungsarbeiten und deren Ergebnisse für die Öffentlichkeit verständlich und nachvollziehbar machen. Dies kann in Form von Vorträgen, Artikeln, Ausstellungen, Filmen und anderen möglichen Formen der Präsentation geschehen.

Der Preis kann sowohl an einzelne Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler als auch an eine Gruppe von Forschern verliehen werden, die in einem der Zielsetzung entsprechenden Projekt zusammengearbeitet haben. Es werden Arbeiten ausgewählt, die im deutschen Sprachraum angesiedelt sind. Es sind sowohl Selbstbewerbungen als auch Vorschläge möglich.

Über die Vergabe entscheidet eine Jury, die aus Kommunikationswissenschaftlern, Journalisten, PR-Fachleuten sowie ausgewählten Wissenschaftlern besteht. Als Maßstab gelten die bisherigen Preisträger, die sich durch die Breite und Nachhaltigkeit ihrer Vermittlungsarbeit auszeichnen (siehe auch http://www.dfg.de/aktuelles\_presse/preise/communicator\_preis/index.html).

Der Bewerbung müssen aussagefähige Unterlagen (Arbeitsproben) über die Vermittlungsleistung beigefügt sein, die der Jury ein Urteil ermöglichen. Der Umfang soll sich auf maximal 50 Seiten beschränken, die einen vom Bewerber selbst ausgewählten repräsentativen Querschnitt der Gesamtarbeit zeigen (keine Literaturlisten). Die Bewerbung ist ausführlich zu begründen. Wissenschaftliche Arbeiten und Vermittlungsaktivitäten müssen klar getrennt sein. Bewerbungen mit nur einem Projekt sind nicht möglich. Bei der Zusendung von Audio- oder Videokassetten soll nur eine Kassette eingereicht werden und nur, wenn der Bewerber selbst Autor ist. Bei Selbstbewerbungen ist darüber hinaus die schriftliche Einschätzung eines zweiten Wissenschaftlers erforderlich, der das Arbeitsgebiet des Bewerbers beurteilen kann. Rezensionen können das Gutachten nicht ersetzen. Den Unterlagen ist ein Lebenslauf beizufügen.

Bewerbungen müssen bis zum **31. Dezember 2008** bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bereich Presse- und Öffentlichkeitsarbeit, Kennedyallee 40, 53175 Bonn, eingegangen sein.

### Die Menschheit zur Freiheit bringen, das heißt, sie zum Miteinander reden bringen.

Karl Jaspers (1883-1969), deutscher Philosoph

### Calciumcarbid und Ethin im fernöstlichen Aufwind

### **Grubenlampe und Wühlmausgas**

Viktor Obendrauf, Graz

Die Rohstoffpreisentwicklung kann zur Rückkehr zu Synthesewegen führen, die schon als "geschichtlich" abgehakt galten. Das zeigt beispielsweise die Herstellung von Ethin. Dieser Artikel zeigt Geschichte, Synthese und Verwendung der Substanz, bis hin zur Bedeutung in der Nanotechnik. Zudem werden zwei neue, in der experimentellen Schulchemie noch nicht bekannte Experimente vorgestellt.

### Karbid und Sauerampfer

Karbid und Sauerampfer – nennt sich ein DEFA-Filmklassiker von Frank Beyer aus dem Jahr 1963. Die Filmstory ist kurz nach dem 2. Weltkrieg angesiedelt und handelt vom Nichtraucher Kalle, der unbedingt helfen möchte, seine Arbeitsstelle, die in Schutt und Asche liegende Dresdener Zigarettenfabrik, wieder aufzubauen. Dazu würde man aber vor allem Carbid zum Schweißen benötigen. Kalle wird in Wittenberg fündig und macht sich nun mit sieben großen Fässern, gefüllt mit Carbid, wieder auf nach Dresden. Der mühsame Heimweg mit der wertvollen Fracht ist jedoch mit etlichen komödiantisch-abenteuerlichen Hindernissen gepflastert...[1]

Soweit der Film, der aus naturwissenschaftlicher Sicht fast ein Zeitdokument sein könnte. Calciumcarbid war vor allem im ehemaligen Ostdeutschland auch noch längere Zeit nach dem

#### **Der Autor**



Prof. Dr. Viktor Obendrauf ist seit 1978 im Schuldienst tätig, seit 1980 in der Lehreraus- und -fortbildung im In- und Ausland. Er arbeitet an der Universität Graz und ist weltweit führend in der Entwicklung von Mikromaßstab-Experimenten für den Chemieunterricht. Der geschäftsführende Vizepräsident des VCÖ veröffentlichte über 100 Arbeiten. Er erhielt u.a. 1998 den Friedrich-Stromeyer-Preis der GDCh, 2001 den Pädagogenpreis des Fachverbands der chemischen Industrie Österreichs (FCIO) und 2005 den Manfred-und-Wolfgang-Flad-Preis.

zweiten Weltkrieg der Schlüssel zum Schweißacetylen, aber auch ein zentraler Rohstoff zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und hochpolymeren Werkstoffen. Im Klappentext des DDR-Büchleins "Acetylenchemie" [2] aus dem Jahr 1986 findet man die Information: "Die Hauptmenge des Acetylens wird nach wie vor auf der Basis Calciumcarbid erzeugt." In der Tat betrug die Weltproduktion an Ca-Carbid zur Ethingewinnung nach [2] im Jahr 1980 bereits wieder ca. 6 Millionen Tonnen, nachdem die Erzeugung auf Basis Kohle/Kalk vor allem zu Beginn der 60er Jahre aufgrund der kostengünstigeren petrochemischen Bereitstellung von Ethin und Ethen dramatisch eingebrochen war (Weltproduktion im Jahr 1960: 8 Millionen Tonnen; im Jahr 1970: 5 Millionen Tonnen). Global gesehen nahm die Bedeutung von Ca-Carbid zur Erzeugung von Ethin noch vor Ende des 2. Weltkrieges signifikant ab, im gleichen Maß die Herstellung von Olefinen aus partieller Oxidation bzw. mittels Lichtbogen aus Methan und höheren Kohlenwasserstoffen zu. In den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts wurde der "Ethin-Stammbaum" zur Herstellung von Primärchemikalien in vielen Industrieländern nach und nach durch den (petrochemischen) "Ethen-Stammbaum" ersetzt. Noch heute lässt sich diese Entwicklung mittels Isotopenuntersuchungen in den Endprodukten (z.B. Kunststoffe) aus den unterschiedlichen <sup>13</sup>C-Gehalten des Carbids bzw. von Methan und höheren Kohlenwasserstoffen zurückverfolgen.

In Anbetracht der stark expandierenden Handelsmacht China mit ihren großen Kohlevorkommen, mit billigem Strom aus den großen Flüssen des Landes und aktuellen Weltmarktpreisen für Rohöl von zeitweise über 140 US-Dollar pro Barrel hat das Interesse an Ca-Carbid vor allem in Asien wieder deutlich zugenommen. Mittlerweile werden an vielen, erst vor wenigen Jahren errichteten chinesischen Standorten bis zu 3000 Tonnen Ca-Carbid pro Monat erzeugt, im eigenen Land verarbeitet, aber auch am Weltmarkt verkauft (siehe z.B. [3]). Gebraucht wird das aus Carbid erzeugte Ethin vor allem zur Gewinnung von Chlorethen (Vinylchlorid) für die chinesische PVC-Industrie,



Abbildung 2: Der berühmte "Saarländer Frosch", eine Grubenlampe die mit Lampenöl betrieben wurde, hatte schon lange nur mehr historische Bedeutung.

die in den letzten Jahren um mehr als 50% (!) gewachsen ist und bereits weit über den Inlandbedarf hinaus produziert. Offensichtlich noch immer unbeeindruckt von dieser Marktentwicklung planen die großen Carbid-Hersteller in der Inneren Mongolei (Dalad Banner, Jungar Banner und Otog Banner) die Errichtung von PVC-Anlagen mit Jahreskapazitäten von 500 000 bis 1 000 000 Tonnen. Bereits vor dem dramatischen Anstieg des Rohölpreises in den letzten beiden Jahren setzten mehr als 60% der chinesischen PVC-Hersteller auf Ca-Carbid bzw. Ethin, weil die PVC-Erzeugung über Ca-Carbid (schon im Jahr 2005) deutlich billiger war als die Verwendung des Rohstoffes Erdöl [4]. Und das, obwohl die Matrix von Weich-PVC praktisch zur Hälfte aus Weichmachern und Additiven besteht, die heute petrochemischen Ursprungs sind. Im Jahr 2005 produzierte China in insgesamt über 500 (!) Fabriken allein bereits mehr Ca-Carbid als die Weltproduktion im Jahr 1960 (8 Millionen Tonnen) ausmachte. 43% der gesamten Produktion wanderten in die PVC-Industrie, 30,1% wurde bei metallurgischen Prozessen und zur Erzeugung von Schweißgas benötigt, 11,6% waren die Basis für diverse andere Synthetics und 15,3% wurden für weitere Zwecke verwendet bzw. exportiert.

### Kohle – ein europäisches Fossil

Durch den weltweiten Wettbewerb um organische Rohstoffe vor allem zur Erzeugung von Polymeren (z.B. PVC) hat die gute alte "Reppe-Chemie" zumindest in Asien wieder deutlich an Bedeutung gewonnen.

Walter Julius Reppe (1892-1969) entwickelte ab 1928 bei der BASF die Voraussetzungen dafür, dass das unter Druck an sich hochexplosive Acetylen, hergestellt aus Ca-Carbid, als Basis für sehr viele technische Synthesen verfügbar wurde [5].

W. Reppe fand u.a. Katalysatoren (z.B. Schwermetallacetylide und Metallcarbonyle), mit denen Synthesen auch bei erhöhtem Druck machbar wurden. Vor dieser technologischen "Kultivierung" des Acetylens durch W. Reppe war es aus Sicherheitsgründen verboten, das Gas auf mehr als 1,5 bar zu komprimieren. Auf eine überschaubare Darstellung der einzelnen Reppe-Reaktionen kann an dieser Stelle verzichtet werden, weil sich alle Leser dieses Beitrages heutzutage ganz einfach auch mit Hilfe von z.B. [6] einen Überblick über diverse Vinylierungsreaktionen, Ethinylierungen, Carbonylierungen und Cyclisierungen verschaffen können (siehe dazu auch "CLB-Geschichte" auf den Umschlagseiten 2 und 3). Die aus den "Reppe-Reaktionen" resultierenden Primärchemikalien dienten und dienen zur Herstellung von Kunststoffen (Lacken, Textilfasern, Schaumstoffen) und als Basis zur Erzeugung von Medikamenten.

Während der Kohlebergbau in Asien auch im Hinblick auf die Erzeugung von Ca-Carbid weiter ausgebaut wird, geht der fossile Rohstoff im Kernland der Reppe-Chemie teilweise unter dramatischen Umständen zur Neige. Derzeit überlegt man gerade im historischen deutschen Bergbaugebiet an der Saar, wie man eine wirtschaftlich noch bedeutende Kohlengrube nach einem ungewöhnlich schweren Beben wieder ohne Gefährdung der Kumpel voll in Betrieb nehmen könnte. Durch ein Erdbeben der Stärke 4 am 23. Februar 2008, bei dem auch zahlreiche Gebäude beschädigt wurden, schien die Sicherheit der Bergleute unter Tag nicht mehr gegeben. Nach vielen kleineren Beben in der Vergangenheit hatte man im Saarland einen derartigen "Beben-GAU" schon befürchtet. Auch das ungewöhnlich starke Beben,



Abbildung 1: Fässer mit Ca-Carbid, nicht aus dem historischen DDR-Film "Karbid und Sauerampfer" sondern aktuell für den Weltmarkt produziert im ersten, vor wenigen Jahren gebauten Industriepark der Inneren Mongolei, Wulanchabu , China [3].





Abbildung 3: Friedrich Wöhler (1800-1882) hat erstmals das technisch bedeutsame Calciumcarbid erzeugt.

das nun zu einem Abbaustopp geführt hatte, ist durch plötzlich einstürzende Hohlräume in ehemaligen Abbaugebieten ausgelöst worden. Rund 3600 Kumpel hoffen nun auf eine sichere Lösung oder auf Ersatzarbeitsplätze [7]. Für bereits pensionierte Kumpel und Sammler von originalen Grubenlampen wird der berühmte "Saarländer Frosch" in naher Zukunft wohl noch wertvoller werden. Dieser Lampentyp (Abbildung 2) konnte wegen seiner offenen Ruböl-Flamme ohnehin nur in den schlagwetterfreien Zechen verwendet werden.

Abgesehen vom "ausgehöhlten" Saarland scheint ein mittelfristiger Ausstieg Deutschlands aus der traditionsreichen Steinkohleförderung unabwendbar. Zeithorizonte (2018) wurden bereits genannt und aus politischen Gründen wieder in Frage gestellt. Im Bundesland Nordrhein-Westfalen gäbe es an sich noch nennenswerte Mengen an Steinkohle. Fast alle der in Deutschland noch verbliebenen deutschen Zechen mit über 30000 Arbeitern sind in dieser Region angesiedelt. Der Haken dabei: Die Förderung der deutschen Steinkohle ist seit Jahren bereits so aufwändig und teuer, dass jährlich Subventionen von mehr als 2,5 Milliarden Euro notwendig sind, um den Preis der eigenen Kohle gegenüber der Importkohle vergleichbar niedrig zu halten: Importkohle aus China oder aus den USA kostete im Jahr 2007 rund 60 Euro pro Tonne; eine Tonne deutsche Steinkohle schlug sich im Vergleich dazu bereits mit 150 Euro zu Buche [8,9].

### Von der Kohle zum Ca-Carbid

Für die Herstellung von Ca-Carbid wird Kohle (Koks) und Kalk benötigt. In Anbetracht der geschilderten Konkurrenz scheint es nur logisch, wenn heute in der Internet-Suchfunktion "Wer liefert was" [10] für Ca-Carbid in Deutschland nur mehr 2 Hersteller, 3 Großhändler und 1 Händler gelistet sind, wobei einer der "Hersteller" die TOH ("Transozeanische Handels-GmbH") gemäß dem Firmennamen vermutlich auch nur mehr im außereuropäischen Raum "herstellen lässt". Man wird nicht Kohle für eine inländische Ca-Carbid-Produktion importieren, wenn das fertige Produkt günstiger aus dem Ausland bezogen werden kann. Zum Vergleich: Im Jahr 1901 beschäftigten sich in Europa noch 26 Firmen mit der Herstellung von Ca-Carbid [11].

Entdeckt wurde die Stoffklasse der Carbide bereits im Jahr 1836, als Edmund Davy (1785-1857), ein irischer Chemiker, Weinstein mit Holzkohlepulver bei hoher Temperatur nach Gl. (1) umsetzte und ein schwarzes Reaktionsprodukt erhielt, das sich mit Wasser u. a. zu einem damals unbekannten Gas, dem Acetylen umsetzen ließ (siehe Gl. 2). Der berühmtere englische Namensvetter Humphry Davy (1778-1829) hat diesen Meilenstein in der Chemiegeschichte nicht mehr erlebt:

$$2 \text{ KHC}_4 \text{H}_4 \text{O}_6 + \text{C} \rightarrow \text{K}_2 \text{C}_2 + 5 \text{ H}_2 \text{O} + 7 \text{ CO}$$
 (1) 
$$\text{K}_2 \text{C}_2 + 2 \text{ H}_2 \text{O} \rightarrow \text{C}_2 \text{H}_2 + 2 \text{ KOH}$$
 (2)

Das für die Acetylen-Chemie so bedeutende Ca-Carbid hat erstmals Friedrich Wöhler (1800-1882) im Jahr 1863 synthetisiert. Er hat eine Zink/ Calcium-Schmelze mit Kohlenstoff bei 800°C umgesetzt:

$$Ca + 2 C \rightarrow CaC_{2} \tag{3}$$

Im Jahr 1890 gelang F. Wöhler auch die Darstellung von Calciumcarbid über die thermische Umsetzung von Calciumcarbonat mit Magnesium. Die technisch so wichtige Synthese von Ca-Carbid aus Kalk und Kohlenstoff im Elektroofen (Lichtbogenofen) fanden 1892 unabhängig voneinander Henri Moissan (1852-1907) in Frankreich und Thomas Willson (1860-1915) in Kanada. Folgende Reaktionen sind denkbar:

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO \tag{4}$$

$$CaCO_3 + 4C \rightarrow CaC_2 + 3CO$$
 (5)

Technische Bedeutung hat nur die Reaktion (4) erlangt, wobei in der Literatur [12] folgender Zweistufenmechanismus angegeben wird:

$$CaO_{(s,l)} + C_{(s)} \rightarrow Ca_{(g)} + CO_{(g)}$$
 (6)

$$Ca_{(g)} + 2 C_{(s)} \rightarrow CaC_{2 (s, 1)}$$

$$(7)$$

$$CaO_{(s,l)} + 3 C_{(s)} \rightarrow CaC_{2 (s,l)} + CO_{(g)}$$
 (8)

Die Reaktionen (6) und (7) erklären die Existenz von gasförmigem Calcium im Reaktor, das bei Temperaturen über 2200 °C auch durch die Reaktion (9) gebildet werden kann:

$$CaC_{2(1)} + 2 CaO_{(1)} \rightarrow 3 Ca_{(g)} + 2 CO_{(g)}$$
 (9)

Um den Verlust des essenziellen Reaktionspartners Calcium zu vermeiden, werden die thermodynamischen Gleichgewichte bei der technischen Carbid-Synthese deshalb so beeinflusst, dass auch im Bereich zwischen 2000 und 2100 °C optimale  $\text{CaC}_2$ -Ausbeuten möglich sind. Die Korngröße der Reaktanten und die Reaktionszeiten spielen dabei eine entscheidende Rolle. Lange Reaktionszeiten und zunehmende Reaktionstemperaturen fördern gemäß Gleichung (10) sogar die Zersetzung von bereits gebildetem Calciumcarbid:

$$\operatorname{CaC}_{2(s,1)} \to 2 \operatorname{C}_{(s)} + \operatorname{Ca}_{(g)} \tag{10}$$

Nach Gleichung (8) sind hohe Ausbeuten an Carbid nur dann zu erwarten, wenn das gebildete CO rasch aus dem Reaktionssystem entfernt werden kann, d.h. die Reaktion unter vermindertem Druck abläuft und Kohlenstoff im Überschuss eingesetzt wird. In der Praxis sind die Verhältnisse aber noch wesentlich komplexer und von vielen weiteren Parametern beeinflusst. Reines Ca-Carbid hat als salzartige Verbindung einen hohen Schmelzpunkt von 2160°C, bei dem bereits Zersetzungsreaktionen wie z. B. (9) und (10) auftreten. Deshalb können auch bestimmte Fremdbestandteile in den Ausgangsstoffen, die den Schmelzfluss von Ca-Carbid bei etwas niedrigeren Temperaturen positiv beeinflussen, zu wichtigen Parametern werden. Die Erzeugung von Ca-Carbid gehört als elektrochemischer Hochtemperaturvorgang somit zu den technisch aufwändigsten Prozessen, der auch durch einen hohen Instandhaltungs- und Reparaturaufwand gekennzeichnet ist. Alle genannten Prozessparameter müssen während der Produktion exakt und sicher gesteuert werden können.

Trotzdem gab es schon wenige Jahre nach der Entwicklung des technischen Synthese-Verfahrens im Jahr 1892 durch Moissan und Willson bereits zwölf Länder, in denen Ca-Carbid nach dem diskontinuierlichen Blockverfahren hergestellt wurde. Das schmelzflüssige Carbid bildete sich dabei unter der Lichtbogenzone der Anode und wurde nach dem Erstarren des Regulus aus dem Reaktor entfernt. Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts gab es auch schon erste kontinuierlich betriebene Carbid-Reaktoren mit zeitlich genau gesteuerten

Abstichen zur Abtrennung der Carbidschmelze. Während in der Pionierphase nur Gleichstromöfen zum Einsatz kamen, wurden um 1920 auch schon Drehstromöfen mit einer Leistung bis 20 MW gebaut. Mit modernen 100 MW-Hochleistungsöfen schafft man 500 t Ca-Carbid pro Tag [2].

Calciumcarbid ist im ganz reinen Zustand ein weißer, salzartiger Feststoff. Die Schmelze besteht aus  $Ca^{2+}$  und  $C_2^{2-}$ Ionen, Calcium-Carbid ist somit ein klassisches Acetylid. Die Gitterenergie liegt wegen der doppelten Ladungen der Gitterbausteine mit 3411 kJ/Mol weit über der des Kochsalzes. Die Mohs-Härte wird mit 3 angegeben. (Natriumchlorid: 2) Trotzdem besitzt Calciumcarbid gegenüber vielen gasförmigen und flüssigen Reaktionspartnern, insbesondere Wasser, eine hohe chemische Reaktivität. Großtechnisch erzeugtes Ca-Carbid hat einen Gehalt von ca. 80-85%. Der Rest besteht aus Calciumoxid, Spuren von Calciumphosphid und Calciumsulfid. Durch Verunreinigungen mit Kohlenstoff bzw. Eisenoxid ist technisches Ca-Carbid braun bzw. teilweise auch schwärzlich gefärbt. Der charakteristische Geruch von technischem Ca-Carbid stammt von geringen Mengen an Phosphin (Phosphan), die aus Calciumphosphid-Spuren mit Luftfeuchtigkeit bzw. mit zugesetztem Wasser gebildet werden:

$$Ca_{3}P_{2} + 6 H_{2}O \rightarrow 3 Ca(OH)_{2} + 2 PH_{3}$$
 (11)

Offensichtlich reichen diese Spuren an sehr giftigem Phosphin in Kombination mit dem gebildeten Ethin aus, dass (geschützte) Maulwürfe und (geächtete) Wühlmäuse mit Ca-Carbid in den erdfeuchten Gängen zwar nicht vergiftet, aber in ihrem tierischem Wohlbefinden so beeinträchtigt werden können, dass technisches Ca-Carbid (80%ig) in diversen Garten-Centern als "Vergrä-

Abbildung 4: Technisch erzeugtes Ca-Carbid hat einen Gehalt von ca. 80% und ist durch Spuren an Eisenoxid und Kohlenstoff braun-schwarz gefärbt.





mungsmittel" (z.B. "Celaflor Wühlmausgas Arrex") verkauft wird. Über das sehr giftige Phosphin bzw. das an der Luft selbstentzündliche Diphosphin und deren sichere Handhabung in kleinen Mengen wurde in der Zeitschrift "Chemie und Schule" ausführlich berichtet [13].

Die Verwendung von Ca-Carbid beschränkt sich nicht nur auf die Erzeugung von Ethin für verschiedenste Zwecke (Schweißgas, Carbidlampen, Synthese von Basischemikalien über die bereits zitierten Reppe-Reaktionen, "Vergrämungsmittel"). Ca-Carbid kann wegen seiner großen Reaktionsfreudigkeit mit Wasser auch zur Restfeuchtebestimmung in Boden- und Mauerproben genutzt werden. Das mit überschüssigem Carbid und der Probe gebildete Ethin erzeugt in einem geschlossenen Reaktionsgefäß einen Überdruck, der als Maß für die Restfeuchte im Untersuchungsmaterial dient. Siehe auch experimenteller Teil in diesem Beitrag. Über Ca-Carbid gelangt(e) man auch über das Frank-Caro-Verfahren (12) zum so genannten Kalkstickstoff (Calciumcyanamid):

$$CaC_2 + N_2 \rightarrow Ca(CN)_2 \rightarrow CaCN_2 + C$$
 (12)

Kalkstickstoff war vor der Einführung der energetisch weit günstigeren Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch ein wichtiges technisches Verfahren zu Herstellung von Stickstoffdünger aus Luftstickstoff. Durch langsame Hydrolyse von Kalkstickstoff bildet sich gemäß Reaktion (13) im Boden Ammoniak – das was heutzutage Harnstoff-Dünger und bodenständige Urease leisten:

$$CaCN_2 + 3 H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2 NH_3$$
 (13)

In [14] wird noch immer eine Weltjahresproduktion von Kalkstickstoff im Megatonnen-Maßstab angegeben. Kalkstickstoff kann nämlich auch zur Herstellung Cyanamid, Dicyandiamid und Melamin und somit zur Herstellung von Kunststoffen (ausgehend vom Rohstoff Kohle) verwendet werden.

### Vom Ca-Carbid zum Ethin

Der Energiebedarf zur Herstellung von Ethin über Ca-Carbid ist vergleichsweise hoch. Aus Gleichung (8) zur Herstellung von Ca-Carbid errechnet sich eine  $\Delta H_R$  von + 465 kJ/Mol. Beim Calciumcarbidprozess (mit Branntkalk und Koks als Reaktanten) sind pro Tonne erzeugbares Ethin zwischen 10 und 10,5 MWh zu veranschlagen. Zum Vergleich: Beim Lichtbogenverfahren (mit Erdgas bzw. Leichtbenzin als Ausgangsbasis) benötigt man ca. 7 bis 10 MWh pro Tonne Ethin. Bei der Hochtemperatur-Pyrolyse (HTP-Verfahren) von Leichtbenzin rechnet man mit 2 bis 4 MWh pro Tonne Ethin [2].

Deshalb wurde bereits Mitte der 20er Jahre versucht, Acetylen nicht über Ca-Carbid, sondern durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen (insbesondere Methan) im Gleichspannungslichtbogen (Plasma) bzw. durch Hochtemperaturpyrolyse zu gewinnen. Beim "Hüls-Prozess" (ab ca. 1940) wird Methan zwischen zwei Elektroden mit z.B. 7 kV bei einer Leistung von 8 MW umgesetzt (s. CLB-Geschichte 03/08 S. U3 und CLB 04/08 S. U3):

$$2 CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3 H_2 \tag{14}$$

Entscheidend für eine effiziente Pyrolyse von Methan ist die möglichst schnelle Energiezufuhr auf ein Temperaturniveau über 1500°C bzw. eine sehr kurze Verweilzeit von wenigen hunderstel bis tausendstel Sekunden im Reaktor, ein möglichst niedrig gehaltener Partialdruck des gebildeten Produktes und eine schnelle Abkühlung (Quenschen) des Pyrolysegases. Der Gehalt an Ethin im Spaltgas beträgt dann je nach Prozessführung etwa 5 bis 18%. Der Hauptanteil des Spaltgases (ca. 50%) ist ebenfalls gut nutzbarer Wasserstoff. Die Abtrennung der gewünschten Produkte erfolgt mit selektiven Lösemitteln bzw. durch Tieftemperaturdestillation.

Bei der großtechnischen Erzeugung von Ethin aus Ca-Carbid gemäß Gleichung (15) muss das grobstückige Carbid zu erbsengroßen Stücken zerkleinert oder mit Stickstoff als Schutzgas auf Korngrößen zwischen 0 und 3 mm vermahlen werden.

$$\begin{aligned} \text{CaC}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} &\rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \\ \Delta\text{H}_\text{R} &= -129 \text{ kJ/Mol} \end{aligned} \tag{15}$$

Die Reaktion (15) ist stark exotherm. Ein Kilogramm technisches Ca-Carbid liefert zwischen 295 bis 300 Liter Ethin. Die frei werdende Reaktionswärme in den Reaktoren ist so abzuführen, dass das thermodynamisch sehr instabile Ethin nicht durch Überhitzung explosionsartig gemäß Gleichung (16) in die Elemente zerfallen kann:

$$C_2H_2 \rightarrow 2 C + H_2 \tag{16}$$

Großtechnisch sind zwei Typen von Reaktoren in Verwendung: Nassentwickler und Trockenentwickler. In den Nassentwicklern wird das stückige Calciumcarbid mit einem Überschuss an  $\rm H_2O$  umgesetzt. Es fällt Kalkhydratschlamm mit 10 bis 20%  $\rm Ca(OH)_2$  aus, über den die Reaktionswärme abgeführt wird. Nassentwickler sind nur bei der Erzeugung kleiner Ethin-Mengen (Schweißacetylen) in Verwendung. Der Nachteil des Verfahrens besteht in der eingeschränkten Nutzungsmöglichkeit für das Kalkhydrat. Darüber hinaus gibt es relativ große Ethin-Verluste durch die Löslichkeit des Gases im Reaktionswasser (1,18g/L).



Abbildung 5: Gustaf Dalén (Nobelpreis 1912) war einer der "Ethin-Pioniere". Er erfand das selbst regulierende "Dalén-Licht" für Leuchttürme und schuf die Voraussetzungen für eine sichere Handhabung von Ethin-Druckflaschen.

Beim Trockenentwickler wird das zerkleinerte Carbid im Reaktor zusammen mit zudosiertem Reaktionswasser über Teller und Rührschaufeln in Etagen nach unten befördert. Im unteren Reaktorteil ist die Umsetzung praktisch vollständig und das Kalkhydrat kann (mit einem überschüssigen Wasseranteil von nur 5-10%) ausgetragen werden. In Waschtürmen wird in verschiedenen Höhen Kalkwasser und Frischwasser eingedüst und das Acetylen, das noch einen hohen Wasserdampfanteil hat, vom Kalkstaub befreit. Der Wasserdampf wird kondensiert. Als Trockenvergaser hatte sich in der Hochkonjunktur der deutschen Acetylenchemie der "Knapsack-Reaktor" weltweit durchgesetzt. In [15] kann man die nunmehr fast 100jährige Geschichte der Chemie in Knapsack (bei Köln) zurückverfolgen. Noch zu Beginn der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts wurde die Acetylenchemie über Carbid an diesem Standort als wichtiges Standbein neben Phosphor, Chlor und organischer Chemie angesehen. Erst dann verlor Acetylen als Rohstoffbasis an Bedeutung. Die billigere Petrochemie stellte Ethen und Propen für organische Synthesen zur Verfügung. Zitat aus der Homepage des Chemieparks Knapsack [15]: "1980-1989: Höhepunkte chemischer Produktion: Zwei Milliarden DM Umsatz werden 1985 mit Produkten der Organischen Chemie, Chlor-, Carbid- und Phosphorchemie, sowie Spezialchemikalien, Kunststoffen, und Pflanzenschutzmitteln erreicht".



Abbildung 6: Alte Messing-Carbid-Lampe aus den Anden.



Ethin (Acetylen, Azetylen) besteht aus Molekülen mit der Strukturformel  $H-C \equiv C-H$ .

Aufgrund dieser Struktur der Moleküle (180° Bindungswinkel, Dreifachbindung, hohe Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen) ist die C-H-Bindung relativ "locker"; die Verbindung kann unter bestimmten Voraussetzungen gemäß Gleichung (16) spontan in die Elemente zerfallen. Diese Reaktion zu Wasserstoff und technisch verwertbarem Acetylen-Ruß (Druckerschwärze, Additiv im schwarzen Gummi) ist stark exotherm. Die Freisetzung von 8733 kJ/kg Ethin entspricht angeblich 1,9 TNT-Äquivalenten [16]. Deshalb muss man bei Schweißgas-Flaschen geeignete Maßnahmen treffen, um einen Rückschlag der Flamme in die Flasche zu vermeiden. Auch ohne sekundäres Oxidationsmittel kann (komprimiertes) Ethin bei Zufuhr entsprechender Aktivierungsenergie in der Flasche explodieren. Durch einen Brand erhitzte Acetylen-Flaschen müssen mit größter Sorgfalt (Sicherheitsabstand!) intensiv nach Vorschrift gekühlt werden, bevor man sich den potenziellen "Bomben" nähern darf.

Um in der Praxis möglichst sichere Verhältnisse zu schaffen, nutzt man die gute Löslichkeit von Ethin in Propanon (27,9g Ethin/kg Aceton). Druckgasflaschen für Ethin sind heute meist (gegen den Rückschlag bzw. gegen eine kontraproduktive Verdampfung von Aceton) mit einer porösen Masse aus Calciumsilicathydrat bzw. Kieselgur gefüllt. In den Poren des Füllmaterials befindet sich Aceton, das Ethin bereits bei geringem Überdruck in großen Mengen lösen kann. So können in einer 10-Liter-Flasche (Farbkennzeichnung: "kastanienbraune Schulter") bei einem relativ niedrigen Fülldruck von 19 bar bereits 1,6 kg Ethin (= ca. 1378 Liter unter NB) gelagert werden [17]. In dieser Form ist das Gas auch als "Dissousgas" bekannt (v.





Abbildung 7: bereits historische Fahrrad-Carbid-Lampe.

franz. dis-sous = aufgelöst = Partizip Perfect von dissoudre = Auflösen, von lat. dissolvere).

Anstelle von Aceton als Lösungsmittel für Ethin in den Druckflaschen findet man auch DMF (Dimethylformamid) [18]. Die poröse Flaschenfüllung ("Agamassan") geht auf den schwedischen Erfinder und Industriellen Nils Gustaf Dalén (1869-1937) zurück. Dalén, Chefingenieur bei AGA (Aktiebolaget Gas-Accumulator) erfand auch das sparsame und wartungsarme "Dalén-Licht" für Leuchttürme bzw. -bojen, bei denen die selbst regulierende Acetylenflamme nur bei Dunkelheit voll aufleuchtete. Teilweise waren diese Dalén-Lichter bis in die 60er Jahre des 20. Jahrhunderts in Verwendung. Für diese technische (!) Erfindung erhielt Dalén im Jahr 1912 den Nobelpreis für Physik – nachdem der Erfinder im gleichen Jahr bei Tests zur Sicherheit von Ethinbehältern bei einer Explosion schwer verletzt wurde bzw. auch erblindet ist.

Im Sicherheitsdatenblatt der Fa. Linde [17] findet man u.a. den Hinweis, dass Ethin nicht mit (Messing-)Legierungen bzw. Armaturen in Kontakt gebracht werden darf, die mehr als 70% Kupfer enthalten. Aufgrund der bereits skizzierten Struktur bzw. durch die Konzentration der Elektronendichte zwischen den C-Atomen in den Ethin-Molekülen können die H-Atome als Protonen abgespalten und durch Metallionen ersetzt werden. Viele dieser gebildeten salzartigen Acetylide u. a. auch das Cu-Acetylid sind hochexplosiv. Unter gewissen Umständen könnte durch eine derartige Umsetzung im Flaschenventil die ganze Flasche gemäß Reaktion (16) explodieren. In der Schulchemie hat wohl das schlag-, hitze- und erschütterungsemfindliche Silberacetylid (ein instabiler, hochexplosiver Initialsprengstoff) größere Popularität erlangt. Acetylide explodieren ohne jede Sauerstoffzufuhr. Deshalb wird die Zersetzung des Silber-Acetylids wohl wie in der Gleichung (17) und nicht – wie in [19] behauptet – nach Gleichung (18) reagieren:

$$Ag_2C_{2(s)} \to 2 Ag_{(s)} + 2 C_{(s)}$$
 (17)

$$2 \text{ Ag}_2\text{C}_2 + 5 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Ag}_2\text{O} + 4 \text{ CO}_2$$
 (18)

Die Tatsache, dass Ethin eine stark endotherme Verbindung darstellt, erklärt auch die hohen Temperaturen (bis 3200°C), die bei der Verwendung von Ethin und Sauerstoff als Schweißgaskompenenten erreicht werden können. Der stöchiometrische Umsatz gemäß Gleichung (19) setzt eben sehr viel Energie frei:

$$C_2H_2 + 2.5 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + H_2O$$
 (19)

Erstmals soll übrigens Acetylen/Sauerstoff als Schneidbrennwerkzeug für Stahl (mit Sauerstoff im Überschuss!) von einem Einbrecher Namens Brown benutzt worden sein, der im Jahr 1890 in Hannover auf diese Weise die Stahlwand eines Geldschrankes knackte – zwei Jahre vor der Erfindung der großtechnischen Gewinnung von Ca-Carbid...[20].

Auch bei der Verbrennung von Ethin an der Luft sind hohe Temperaturen erzielbar. In der einschlägigen Literatur findet man Werte zwischen 1900° bis 2300°C. Die extrem helle Flamme von Carbid-Lampen hat deren Siegeszug nach der Einführung im Jahr 1895 [21] bzw. Patentierung im Jahr 1900 durch Frederick Baldwin in Amerika sicher beschleunigt. In schlagwetterfreien Bergwerken gut nutzbar, war das Geleucht der Bergmänner nun rund zehn Mal so hell wie die zuvor verwendeten Lichtquellen (Kienspan, Kerzen, Unschlitt(=Talg)-lampen, Öllampen, ab 1815 auch in Form der Davy-Sicherheitslampe).

Der Aufbau einer Carbid-Lampe hat sich seit seiner Einführung praktisch nicht geändert: Ein massiver Lampentopf, der das Calciumcarbid enthält, kann gasdicht mit einem darüber befindlichen Wasserbehälter verbunden werden. Über ein Schraubventil wird Wasser zum Carbid dosiert. Das nach Gleichung (15) gebildete Ethin verbrennt ohne rußende Flamme seitlich ausgeleitet an der Spitze eines Brenners mit Speckstein bzw. keramischer Düse ausreichend mit Luftsauerstoff versorgt gemäß Gl. (19).

Konzipiert noch vor 1900, waren sehr kleine Carbid-Lampen, die auf Fahrrädern montiert werden konnten und ein sehr helles Licht gaben, bis in die 30er Jahre des 20. Jahrhunderts sehr weit verbreitet (Abbildung 7)

Noch in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts war die Carbid-Lampe die vorherrschende tragbare Grubenlampe in allen schlagwetterfreien Gruben Mitteleuropas. Aus Messing gefertigt (um Kompassnadeln nicht zu irritieren) oder auch als Kopflampe gehörte sie bis in die jüngere Vergangenheit zur Standardausrüstung von Höhlenforschern. Obwohl Carbid-Lampen heute durch das

elektrische Geleucht fast vollständig verdrängt wurden, scheint es noch einen Markt dafür zu geben. Höhlenforscher und Montanhistoriker greifen mitunter noch immer zu dieser unkomplizierten und wenig störungsanfälligen Form der Beleuchtung: Eine hübsche Markscheider Carbid-Lampe mit Spannbügelverschluss aus 100% poliertem Messing (1,6 kg) mit Reflektor für 300 g Carbid (Brenndauer ca.10 Stunden bei einer Düsengröße für 7-21 L Ethin/Stunde) erhält man im Internet bei www.karbid-versand.de [22] um 95 Euro.

Die Entzündungstemperatur von Ethin an der Luft beträgt 325°C. Bei unzureichender Sauerstoffzufuhr (Überangebot an Brennstoff) brennt Ethin als ungesättigter Kohlenwasserstoff stark rußend. Das hochentzündliche Ethin (F+, R12) ist mit und ohne Luft explosionsfähig (R6) – Gleichung (16). Mit Luft können die sehr weite Explosionsgrenzen (zwischen 2,4 und 88Vol%!) zur großen Gefahr werden [17]. Der weite Explosionsbereich erklärt auch die fast fatale "Funktionssicherheit" der zweckentfremdeten holländischen Milchkannen beim "Carbid schieten". Kostproben von derartigen traditionell lautsstarken "Silvester-Events" können in der Internetplattform "Youtube" eingesehen werden [23]. Eine weitläufige Homepage mit Filmmaterial zu diesem spezifisch holländischen "Brauchtum" gibt es natürlich auch [24]. Zur Nachahmung sind derartige "Makro-Experimente" (u.a. Salutschüsse mit 20 ausrangierten Milchkannen) natürlich nicht zu empfehlen.

Reinstes Ethin ist geruchlos und nicht giftig. Hohe Konzentrationen können natürlich Ersticken verursachen, wobei der Verunfallte die akute Gefahr gar nicht bemerkt, weil Ethin in niedrigeren Konzentrationen eine narkotische Wirkung besitzt. Vermischt mit 60% Sauerstoff wurde reinstes Ethin bis in die 50er Jahre des vorigen Jahrhunderts unter der Bezeichnung "Narcylen" sogar als Narkosegas verwendet [25]. Die hochexplosive Mischung hat erwartungsgemäß auch zu etlichen folgenschweren Zwischenfällen geführt, sodass sich bei Inhalationsnarkosen letztlich doch Lachgas/Sauerstoffgemische durchgesetzt haben.

Für ultrareines Ethin (> 99,999%ig) hat man heute jedoch wieder etliche Anwendungen gefunden: In der Mikroelektronik bzw. Nanotechnik dient das Gas zur Abscheidung von nanoskaligen Graphit-, Diamant- oder leitfähigen Polyacetylenschichten bzw. zur Herstellung von Nanoröhren aus Kohlenstoff [26].

### Ethin in der Schulchemie

Das über Calciumcarbid leicht zugängliche Ethin wird in der gängigen Literatur zur experimentellen Schulchemie naturgemäß sehr oft behandelt. Apparativ aufwändige (klassische) Vorschläge zur Gewinnung von Ethin sind dabei in vielen Experimentierbüchern aber auch im Internet (z.B. [27]) weit häufiger zu finden als zeit- und materialsparende Lösungen z.B. [28, 29].

Einen eher unkonventionellen Vorschlag zur Gewinnung von kleinen Mengen Ethin (in einem Latex-Handschuh gesammelt und mittels Nadel "angezapft") findet man in [30].

Praktische Vorschriften zur modellhaften Herstellung von Ca-Carbid sind wegen der drastischen Reaktionsbedingungen (siehe Abschnitt *Von der Kohle zum Ca-Carbid*) nur vereinzelt und noch dazu mit spärlichen Resultaten skizziert [31].

Häufiger finden sich Versuchsvorschläge zur Brennbarkeit von Ethin (Modellversuch zur Carbidlampe) bzw. zur Bildung von explosiven Ethin-Luft-Gemischen.

Seit langem diskutiert wird die überraschend große Resistenz von Ethin bei traditionellen Additionsreaktionen ohne entsprechende Katalysatoren im Vergleich zu Ethen. So wird z.B. brauner Bromdampf von Ethin genauso wenig rasch entfärbt wie Bromwasser oder 5% Brom in CCl, während Ethen im Vergleich dazu sofort reagiert [32]. Die Verhältnisse bei diesen Additionsreaktionen sind nach [33, 34] auch deutlich komplizierter, als der trivialen Experimentierliteratur entnommen werden kann. Geeignete Katalysatoren für diverse Additionsreaktionen waren letztlich auch in der Technik der Schlüssel zur traditionellen Acetylenchemie. Die Pionierarbeiten bei der Suche nach geeigneten Katalysatoren (Mikhail Kucherov 1881) zur Lösung des Problems bei der später technisch so wichtigen Addition von H2O



Abbildung 8: Volumetrische Bestimmung des Carbid-Gehaltes im "Wühlmauspräparat" (ca. 80%ig). Das geringe Totvolumen des Gasentwicklers und die Kalibrierung der 100mL-Spritze tragen zum sicheren Gelingen des einfachen Experimentes bei.



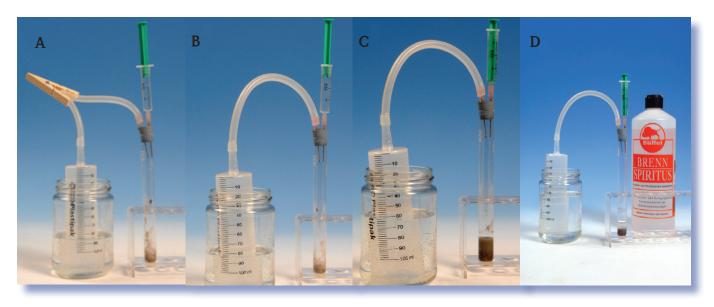


Abbildung 9a, b, c, d: Abschätzung des Wassergehaltes in Brennspiritus Überschüssiges, fein gepulvertes Ca-Carbid wird mit einer definierten Probenmenge versetzt. Das gebildete Ethin wird volumetrisch bestimmt.

zur industriellen Erzeugung von Ethanal aus Ethin werden in [35] gewürdigt.

Ein moderner, nicht billiger aber doch schulgeeigneter Katalysator (Pd-Katalysator d. Fa. Degussa, E 221 P/D) zur raschen Hydrierung von Ethin ist in [36, 37, 38] beschrieben.

Die Synthese von explosiven Acetyliden, insbesondere Silberacetylid durch Einleiten von Ethin in eine ammoniakalische Silbernitratlösung gemäß Gleichung (20) findet man seit über 100 Jahren in fast allen Standardwerken der experimentellen Schulchemie z.B. [39].

$$2 \text{ Ag(NH}_3)_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \\ \text{AgC} \equiv \text{CAg} + 2 \text{ NH}_4^+ + 2 \text{ NH}_3$$
 (20)

Auf die sehr gute Löslichkeit von Ethin in Aceton baut ein Springbrunnenversuch im Reagenzglasformat in [40].

### **Experimenteller Teil**

Die zeitsparende Gewinnung von Ethin und die Bildung bzw. sichere Umsetzung von explosiven Gemischen mit Sauerstoff, Chlor und Lachgas wurde vom Autor dieses Beitrages in diversen fachdidaktischen Publikationen bereits genau beschrieben [28, 29, 41].

Im Folgenden sollen vielmehr zwei neue, in der experimentellen Schulchemie noch nicht bekannte Experimente zur Diskussion gestellt werden, bei denen die stöchiometrische und auch ausreichend schnell ablaufende Reaktion von Calciumcarbid mit Wasser für (halb)-quantitative Bestimmungen genutzt werden kann.

Zum einen ist es mit sehr einfachen Mitteln möglich, den Carbidgehalt in handelsüblichen Produkten ("Celaflor Wühlmausgas Arrex") über die Messung

des gebildeten Gases aus einer vorgegebenen Probenmenge zu überprüfen. Zum anderen lässt sich mit überschüssigem, gut zerkleinerten Calciumcarbid in ähnlicher Weise der Restwassergehalt in handelsüblichem Brennspiritus abschätzen.

Überprüfung des Carbid-Gehaltes in einem "Antiwühlmausmittel"

Material: Celaflor "Wühlmausgas Arrex" 80%iges Ca-Carbid (Angabe auf Dose) in kleinen Stücken (erhältlich in vielen Gartencentern, aber auch im Internet: z.B. 250 g Dose um 8,49 Euro [42]), Wasser, Reagenzglas Fiolax (16/160), Reagenzglasständer, Weichgummistopfen (Verneret 18D) mit zwei integrierten abgestumpften Kanülen 1,2/40 mm, 2-mL-Spritze (Brown), Spritzenkörper innen mit Eisenwolle 00 aufgerauht, 100-mL-Kunststoff-Spritze (Katheteranschluss, Spritzenstempel entfernt), 15 cm Siliconschlauch (DM 6 mm), Wäscheklammer, Marmeladenglas 390 mL, Löffel, Waage (Genauigkeit 0,001 g, Wiegebereich 20 g, z.B. Voltkraft PS 20, Conrad-Electronic: 109,95 Euro inkl. MWSt.), Thermometer, Taschenrechner.

Durchführung: Entsprechend der zu erwartenden Gasmenge (bei 80%igem Gehalt an Carbid) werden ca. 0,30 g des "Maulwurf-Vergrämungsmittels" auf 0,01 g genau abgewogen und in das trockene Reagenzglas befördert. Das Reagenzglas wird mit dem präparierten Gummistopfen fest verschlossen. Der Spritzenstempel der 100-mL-Katheter-Spritze wird entfernt, der Siliconschlauch wird auf den Katheteransatz aufgeschoben. Das Marmeladenglas wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt, die Spritze ins Glas gestellt. Nun saugt man über den Siliconschlauch langsam die Luft aus der Spritze, bis der Wasserspiegel die

0-mL-Markierung erreicht hat, das Wasser jedoch noch nicht in den Katheter-Ansatz hoch gestiegen ist. Der Schlauch wird nun gequetscht und mittels Wäscheklammer fixiert. Der Wasserspiegel bleibt konstant bei der 0,0-mL-Markierung. Nun muss das zweite Schlauchende mit einer Kanüle im Stopfen auf dem Reagenzglas verbunden werden. Die zweite Kanüle wird gasdicht mit einer 2-mL-Spritze (gefüllt mit Wasser) verschlossen. Nun kann die Wäscheklammer entfernt werden, ohne dass der Wasserspiegel von der 0,0-mL-Markierung abfällt. Durch vorsichtiges Zudosieren des Wassers aus der 2-mL-Spritze wird die Reaktion (15) – siehe Abschnitt Vom Ca-Carbid zum Ethin – in Gang gesetzt. Überschüssiges Wasser (insgesamt 2 mL) beschleunigt letztlich das rasche Abreagieren. Das gebildete Gas strömt aus dem Gasentwickler über den Siliconschlauch in die 100-mL-Spritze und wird dort gesammelt. Wenn im Reaktionsgemisch nach wenigen Minuten keine Turbulenzen (Gasentwicklung) mehr auftreten, lässt sich das gebildete Gasvolumen bei Umgebungsdruck an der Spritzenkalibrierung ablesen. Dazu wird die Spritze so gehoben, dass der innere Wasserspiegel mit dem Niveau des Wassers im Marmeladenglas übereinstimmt.

Berechnungsbeispiel nach einem repräsentativen Versuchsergebnis: Einwaage: 0,31 g Carbid, Gasmenge: abgelesen 92 mL abzüglich 2 ml Wasserzugabe = 90 mL, Raumtemperatur 20 °C, örtlicher aktueller Luftdruck 996,9 hPa (Internetabfrage), Wasserdampfpartialdruck: ca. 2000 Pa, Partialdruck des gebildeten Ethin: 99690 Pa – 2000 Pa = 97690 Pa

```
p \cdot V = n \cdot R \cdot T

n = p \cdot V \cdot (R \cdot T)^{-1}
```

 $n = 97690 \text{ Pa} \cdot 0.09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot (8.31 \cdot 293)^{-1}$ 

n = 0,0036 Mol Ethin

Gemäß Gleichung (15) Abschnitt *Vom Ca-Carbid zum Ethin* entsprechen 0,0036 Mol Ethin auch 0,0036 Mol Ca-Carbid

Molmasse von Ca-Carbid: 64,1 g/Mol

Gehalt an Ca-Carbid in der Probe: 0,0036· 64,1g = 0,23 g

Einwaage: 0,31 g Probe (= 100%) Gehalt: 0,23g von 0,31 g sind 74,2 %

Tipps, Tricks und Troubleshooting: Bei Proben aus ganz "frischen" Dosen liegen die Werte näher viel bei 80%. Vorsicht! Auf eine repräsentative Probennahme achten! Mehrere Bestimmungen durchführen! Die kleinen Körner der Probe enthalten unterschiedliche Mengen an Calciumcarbid. Mitunter erwischt man ein "Steinchen", das nur ganz wenig Ethin freisetzt. Gas im Reagenzglas bzw. in der Spritze vor der Ablesung auf Zimmertemperatur abkühlen lassen!

Auch wenn der aktuelle Luftdruck und der Wasserdampfpartialdruck der Sperrflüssigkeit nicht

berücksichtigt werden, sind die Resultate passabel. Im konkreten Fall (s.o.) ergeben sich 0,237 g Carbid (= 76,5%). Bei noch ganz frischem Ca-Carbid darf die vorgeschlagene Probenmenge (0,30 g) nur um max. 0,02 g überschritten werden, damit die Kalibrierung der 100-mL-Spritze noch genutzt werden kann. Man sucht sich aus dem Probenmaterial "Wühlmausgas Arrex" am einfachsten jene 2-3 Stückchen, die in Summe der Gesamtmasse von 0,30  $\pm$  0,02 g am nächsten kommen.

### Abschätzung des Wassergehaltes in Brennspiritus

*Material*: siehe Versuch Überprüfung des Carbid-Gehaltes in einem "Antiwühlmausmittel", zusätzlich Hammer, Eisenplatte oder Amboss, Spatel, Brennspiritus aus dem Baumarkt

Durchführung: Im Reagenzglas wird mindestens 1 cm hoch 80%iges Calciumcarbid (gut gelagertes Celaflor-Wühlmausgas Arrex), das mittels Hammer und Eisenplatte (Amboss, Schienenstück) möglichst fein zerpulvert wurde, deponiert. Das Reagenzglas wird mit dem Stopfen (mit zwei integrierten Kanülen ) verschlossen. Der 100mL-Spritzenkörper (ohne Stempel) wird wie in Versuch Überprüfung des Carbid-Gehaltes in einem "Antiwühlmausmittel" ins Marmeladenglas mit Wasser gestellt, mit dem Siliconschlauch versehen und durch Absaugen der Luft bis zur 0mL-Markierung mit Wasser gefüllt. Der Schlauch wird wieder abgeknickt und mittels Wäscheklammer so fixiert, dass der Wasserspiegel in der Spritze nicht absinken kann. Nun wird der Schlauch mit einer Kanüle im Stopfen des Reagenzglases gasdicht verbunden. Die 2mL-Spritze (von Brown) wird exakt mit 3 mL (bei Brown-Spritzen geht das) Brennspiritus gefüllt. Wiegt man die Spritze leer und gefüllt, so lässt sich die Masse an Brennspiritus (ca. 2,40 g) einfach ermitteln.

Die so mit der Probe gefüllte Spritze wird auf die zweite Kanüle im Stopfen fest und gasdicht aufgesetzt.

Nach dem Öffnen der Schlauchverbindung (Entfernen der Wäscheklammer) wird nun die gesamte Menge an Brennspiritus (2,40 g) bei senkrecht positioniertem Reagenzglas zum fein gepulverten, überschüssigen Calciumcarbid im Reagenzglas zudosiert ohne den Glasrand dabei zu benetzen. Ohne die Spritze von der Kanüle zu lösen, schafft man durch "Pumpen" mit dem Spritzenstempel auch die letzten in der Kanüle bzw. im Lueransatz verbliebenen Probenreste zum Calciumcarbid. Es setzt sofort eine Gasentwicklung ein, die einige Zeit (ca. 5 Minuten) beobachtet werden kann. Nachdem sich die Suspension "beruhigt" (abgesetzt) hat, wird das Reaktionsgemisch mittels Mikrobrenner einige Sekunden bis zum Aufwallen des Alkohols erhitzt, einerseits um ev.



anhaftendes Ca-Hydroxid von den noch reaktiven Ca-Carbidpartikeln zu trennen, aber auch um gelöstes Ethin aus dem Alkohol auszutreiben. Man lässt das Gemisch wieder einige Minuten stehen, bis die Temperatur des gebildeten Ethin (auch im erwärmten Reagenzglas!) an die Raumtemperatur angeglichen ist. Das angezeigte Volumen in der 100-mL-Spritze darf sich nicht mehr wesentlich ändern.

Berechnungsbeispiel nach einem typischen Versuchsergebnis: Einwaage Brennspiritus: 3 mL (2,359g) in Spritze

Gemessenes Volumen an Ethin: 78 mL abzüglich 3 mL (zudosierter Brennspiritus) = 75 mL Dampfdruck von  $H_2O$ : ca. 2000 Pa, Dampfdruck von EtOH 5800 Pa, Luftdruck: 99 680 Pa. Partialdruck von Ethin: 99 680 Pa - 2000 Pa - 5800 Pa = 91 880 Pa

p·V = n·R·T n = p·V· (R·T)<sup>-1</sup> n = 91 880 Pa·0,075·10<sup>-3</sup> m³·(8,31·293)<sup>-1</sup> n = 0,0028 Mol Ethin Gemäß Gleichung (15) Abschnitt *Vom Ca-Carbid zum Ethin* entsprechen 0,0028 Mol Ethin der doppelten Molmenge Wasser (0,0056 Mol) Molmasse von  $H_2O$ : 18,01 g/Mol Gemessener Gehalt an Wasser in der Probe Brennspiritus: 0,0056·18,01g = 0,1 g = 0,1 mL Einwaage: 3 mL Probe (= 100%) Gehalt an Wasser: 0,1 mL; 0,1 mL von 3 mL sind 3,3 Vol % oder bei einer Einwaage von 2,36g

Brennspiritus rund 4,2 Massen%.

Tipps, Tricks und Troubleshooting: Der Gehalt an Alkohol im Brennspiritus wird auf der handelsüblichen Flasche mit mind. 95% angegeben. Das beim Destillieren von Ethanol bei 78,2°C anfallende azeotrope Gemisch enthält an sich 4,33 Massen% Wasser und 95,67 Massen% Ethanol [43]. Ein geringer Teil des beim Versuch Abschätzung des Wassergehaltes im Brennspiritus erzeugten Ethins wird in den Sperrflüssigkeiten (Ethanol, Wasser) gelöst sein und sich der Ablesung entziehen. Nach [44] ist Brennspiritus Ethanol (95%ig) mit 1% MEK (Methylethylketon) und 1% Denatoniumbenzoat  $(C_{21}H_{20}N_2O \cdot C_7H_5O_2)$ vergällt. Andere Hersteller von Brennspiritus verwenden heutzutage nur 2-3% MEK (Butanon), dessen Siedetemperatur sinnigerweise nahe dem Ethanol bei 80°C liegt. Durch den Zusatz von Denatoniumbenzoat (Benzyldiethyl(2,6-xylylcarbamoyl)- methylammoniumbenzoat) bzw. MEK zum azeotropen Kondensat Ethanol/Wasser wird der theoretische Wassergehalt des azeotropen Gemisches von 4,33 Massen% bezogen auf die Gesamtmasse Brennspiritus doch etwas herabgesetzt, sodass die beim Versuch Abschätzung des Wassergehaltes im Brennspiritus erhaltenen Resultate gut zutreffen und eine Abschätzung des

Restwassers im Brennspiritus (Baumarktware) mit einfachsten Mitteln (Reagenz aus dem Gartencenter) durchaus vertretbar erscheinen lassen. Noch dazu, wo es im schulischen Bereich auch um die Einschätzung von möglichen Fehlerquellen, vor allem aber um das prinzipielle Verständnis der Bestimmungsmöglichkeit (Stichwort: Gasvolumetrische Methoden) geht. Auch im Versuch Abschätzung des Wassergehaltes im Brennspiritus wäre eine Berechung ohne Berücksichtigung des aktuellen Luftdrucks und des Partialdrucks der Sperrflüssigkeiten vertretbar.

Die mögliche Konkurrenzreaktion gemäß Gleichung (21) zwischen Carbid (als starkes Deprotonierungsmittel) und Ethanol zu Ca-Ethanolat und Ethin läuft unter den Bedingungen offensichtlich im Vergleich zu langsam ab.

$$CaC_2 + 2 C_2H_5OH \rightarrow Ca(OC_2H_5)_2 + C_2H_2$$
 (21)

Bei Zusatz von wirklich absolutem Alkohol zu gepulvertem Ca-Carbid ist im Reagenzglas keine Reaktion (Turbulenzen und Bläschenbildung) zu beobachten. Erst der Zusatz von einem Tropfen Wasser setzt eine Reaktion in Gang, die nach kurzer Zeit (offensichtlich nach dem Verbrauch des Wassers) von selbst wieder stoppt.

#### Literatur:

- [1] Karbid und Sauerampfer, DDR 1963, 80 min, als DVD um 12,99 Euro erhältlich bei: www.icestorm.de
- [2] P. Hellmold, D. Schnurpfeil, Acetylenchemie, Carbid und Acetylen, Herstellung und Reaktionen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1986
- [3] Wulanchabu City Royality Chemical Industry Co, Ltd.; http://www.china-royalty.com/
- [4] Y. Dun, Troubles in the PVC Industry, Hong Kong Trade Development Council, Economic Information & Agency, 2006
- [5] W. Reppe, Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim (1952), S. 1-132
- [6] http://de.wikipedia.org/wiki/Walter\_Reppe (Stand: 25. 10. 2008)
- [7] http://www.ksta.de/html/artikel/1203599345942.sht-ml (Stand: 25. 10. 2008)
- [8] D. Bauknecht, V. Bürger, Energieeffizienz statt Steinkohlensubventionen, Kurzstudie des Öko-Instituts e.V., Geschäftsstelle Freiburg, 2005

- [9] http://www.sueddeutsche.de/wirtschaft/artikel/714/97617/ (Stand: 25. 10. 2008)
- [10] http://www.wlw.de/treffer/calciumcarbid.html (Stand: 25. 10. 2008)
- [11] H. Hess, Die Entwicklung der Beleuchtungstechnik, Otto Hoffmanns Verlag "Der Eisenhändler", Bunzlau in Schlesien 1902
- [12] O. Ruff, E. Foerster, Z. anorg. allg. Chem. 131 (1923), S. 321
- [13] V. Obendrauf, Gift für den Heimgärtner, Phosphan (Phosphin) – Historische Experimente mit aktuellen Bezügen, Chem.Sch.(Salzbg.) 21 (2006), Nr. 2, S. 9-18
- [14] A.F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl. Walter de Gruyter, Berlin 1995, S. 1136
- [15] http://www.infraserv-knapsack.de/standortansiedlung/ chemiepark-knapsack/historie.html (Stand: 25. 10. 2008)
- [16] http://de.wikipedia.org/wiki/Ethin (Stand: 25. 10. 2008)
- [17] http://www.linde-gas.at/datenblaetter/acetylen\_ geloest 8364.pdf (Stand: 25. 10.2008)
- [18] http://airliquide.gemeindeausstellung.at/airliquid (Stand: 25. 10. 2008)
- [19] H. Zander, Sprengstoff aus Acetylen, In: Nick, Parchmann, Demuth (Hrsg.), Chemisches Feuerwerk, 50 effektvolle Schauversuche, Aulis Verlag Deubner, Köln 2001, S. 27
- [20] H. Lassar-Cohn, Die Chemie des täglichen Lebens, 8. Aufl., Verlag von Leopold Voß, Leipzig 1916, S. 13
- [21] H. Hiden, Zur Entwicklung des Beleuchtungswesens im Bergbau der Steiermark, Joannea Geol. Paläont. 7 (2005), S. 147-191
- [22] http://www.karbid-versand.de/assets/s2dmain. html?http://www.karbid-versand.de/ (Stand: 25. 10. 2008)
- [23] http://nl.youtube.com/watch?v=bOPSt7wBPj0 (Stand: 25. 10. 2008)
- [24] http://www.sgm.nl/carbid2002.php (Stand: 25. 10.2008)
- [25] W. Rimarski, Die Betäubung mittels "Narcylen" bei operativen Eingriffen in sicherheits-technischer Hinsicht, Zeitschrift für Angewandte Chemie, 38 (1925), S. 409-412
- [26] A. Ivantchenko, Syntheses, Investigations and Applications on Carbon Materials from Reactions of Graphite Oxide, Acetylene, Metal Acetylides and Ferrocene through Transition Metal Catalysts, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich (Dissertation 2004)

- [27] http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/03\_02.htm (Stand: 25. 10. 2008)
- [28] V. Obendrauf, Ethin-Blitze unter Wasser, In: Nick, Parchmann, Demuth (Hrsg.), Chemisches Feuerwerk, 50 effektvolle Schauversuche, Aulis Verlag Deubner, Köln 2001, S. 151-156
- [29] V. Obendrauf, Von Hochzeitskanonen und Blitzen unter Wasser – Zwei spektakuläre Experimente mit Alkinen, Chem.Sch.(Salzbg.) 14 (1999), Nr. 3, S. 12-16
- [30] M. B. Cox, P. Krause, A Safe an Easy Classroom Demonstration of the Generation of Acetylene (TD), J.Chem.Educ. 71 (1994), S. 253
- [31] W. B. Sanford, Electric furnace for calcium carbide preparation, J.Chem.Educ. 10 (1933), S. 420
- [32] R. Daniels, L. Bauer, The relative reactivity of acetylenes and olefins toward bromine. J.Chem.Educ. 35 (1958), S. 444
- [33] R. Engler, E. Wiederholt, Die Bromierung des Äthins-Gaschromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte, PdN-Ch 27 (1978), Heft 2, S. 35
- [34] K. Schneider, B. Breuer, H. Breuer, Zum Reaktionsverhalten von Ethin in Bromwasser, PdN-Ch 48 (1999), Heft 7, S. 33
- [35] D. A. Ponomarev, S. M. Shevchenko, Hydration of Acetylene: A 125th Anniversary, J.Chem.Educ. 84 (2007), S. 1725
- [36] B. Ralle, U. Bode, Katalytische Hydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe bei Raumtemperatur, PdN-Ch 40 (1991), Heft 3, S. 18-23
- [37] B. Ralle, U. Bode, Hydrierung von Ethin und Ethen Bestimmung der Reaktionsenthalpie, PdN-Ch 42 (1993), Heft 2, S. 29-33
- [38] B. Ralle, Der Ethinfahrstuhl, PdN-Ch 49 (2000), Heft 1,S. 30
- [39] O. Kühling, Karl Heumanns Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über Anorganische Chemie, 3. Aufl. Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig 1904, S. 551
- [40] G. Latzel, Der Ethin-Springbrunnenversuch, PdN-Ch 35 (1986) Heft 4, S. 32-33
- [41] V. Obendrauf, Die Low-Cost-Lachgas-Kanone, PdN-Ch 48 (1999), Heft 3, S. 35-42
- [42] http://www.schneckenprofi.de/wuehlmaus-gas-arrex.html (Stand: 25. 10. 2008)
- [43] O.A. Neumüller, Römpps Chemielexikon, 7. Aufl. Frank'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1973
- [44] http://www.kost-alkohole.de/produkte.html#642 (Stand: 25. 10. 2008)



### FUTUREPHASELAB Heute: Wühlmäuse und Ethin





Die CLB-Beilage für Ausbildung in Chemie, Labortechnik,

Chemietechnik, Biologie und Biotechnik

Oktober 2008

### Anbau nachwachsender Rohstoffe:

### Konstant bei 2 Millionen Hektar

wachsende Rohstoffe lag in diesem Jahr nach Schätzungen der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) bei rund 2 Millionen Hektar. Damit stabilisiert sich die Produktion von Ackerkulturen für energetische und stoffliche Zwecke in der deutschen Landwirtschaft auf hohem Niveau: Knappe 17 Prozent der hiesigen Ackerfläche nutzen die Landwirte zur Erzeugung von Energie- und Rohstoffpflanzen. Das unterstreicht die Bedeutung des Anbaus nachwachsender Rohstoffe, der zu einem wichtigen wirtschaftlichen Standbein für die deutsche Landwirtschaft geworden ist.

Erstmals seit 2003 ist die Anbaufläche jedoch nicht weiter gewachsen. Geschuldet ist das der Entwicklung auf den Weltagrarmärkten sowie einem Rückgang bei der inländischen Produktion von Biokraftstoffen.

Im Vergleich zum Vorjahr nahm vor allem die Anbaufläche des Biodiesel-Rohstoffs Raps um 120.000 Hektar ab. Ursachen finden sich im Rückgang der inländischen Biokraftstoffproduktion bei gleichzeitig stärkerem Import von Pflanzenölen und Biokraftstoffen. Der Anbau von Energiepflanzen für Biogasanlagen legte nach Prognose der FNR hingegen um ca. 100.000 Hektar zu, um den Bedarf insbesondere der neu in Betrieb

ie Anbaufläche für nachwachsende Rohstoffe zu decken. Bei allen anderen in diesem Jahr nach Kulturen gab es nur geringfüätzungen der Fachagengige Veränderungen.

Die sprunghaft gestiegenen Preise von Agrarrohstoffen für den Nahrungsmittelsektor sieht die FNR als Hauptursache dafür, dass sich die Zuwächse der vergangenen Jahre 2008 nicht fortsetzten. Ungeachtet dessen geht sie mittelfristig von einer weiteren deutlichen Ausdehnung des Anbaus nachwachsender Rohstoffe zur industriellen und energetischen Verwertung in Deutschland aus.

Die Grafik zeigt die Entwicklung der Anbaufläche nachwachsender Rohstoffe in Deutschland von 1997 bis heute (Quelle: FNR e.V.).

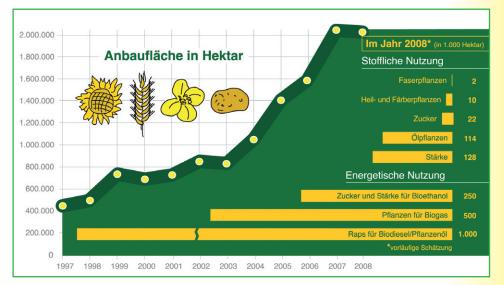
### Nützliche Ratgeber 139

### **NaWaRo**

Das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) veröffentlichte jetzt eine umfassende Informationsbroschüre zu nachwachsenden Rohstoffen.

Sie macht auf das in vielerlei Hinsicht zukunftsträchtige Thema der Nutzung von Produkten aus Biomasse aufmerksam und hat den Anspruch, einen Beitrag zur Versachlichung der öffentlichen Diskussion darüber zu leisten. Die Vorzüge der nachwachsenden Rohstoffe, etwa beim Klimaschutz, der Ressourceneinsparung oder der Entwicklung ländlicher Räume werden genauso thematisiert wie die Aspekte "Tank oder Teller" oder "nachhaltiger Energiepflanzenanbau".

Pflanzliche Ausgangsstoffe findet man heute auch etwa bei Baumaterialien und Kunststoffen. Pflanzen liefern Ausgangsstoffe für die chemische Industrie und ermöglichen innovative Verfahren in der Pharmazie (siehe http://www.bmelv.de/cln\_044/nn\_754188/DE/12-Presse/Pressemitteilungen/2008/166-NawaRo-Broschuere.html\_\_nnn=true).



### Vor 150 Jahren geboren: Dr. Carl Auer Freiherr von Welsbach

# Was Funkensteine, Gasglühstrümpfe und Osram gemeinsam haben

Tor 150 Jahren, am 1. September 1858, wurde der österreichische Chemiker, Erfinder und Unternehmer Dr. Carl Auer Freiherr von Welsbach geboren. Er war Gründer der Treibacher Industrie AG und der Auergesellschaft in Berlin. In Zusammenhang mit seiner Arbeit gibt es einen weiteren "runden Zeitablauf": Seit rund 100 Jahren gibt es Luntenfeuerzeuge mit klassischer Reibradzündung. Sie gehen zurück auf die Erfindung des Funkensteins aus Cer und Eisen, die Auer 1903 patentieren ließ.

Zweifellos sind zahlreiche Erfindungen aus der Not geboren worden: "Not macht, erfinderisch". Doch auch der

Zum Titelbild: Nur wenige Straßen von Bunsens Laboratorium in Heidelberg entfernt leuchtet nachts noch inmitten elektrischer Straßenbeleuchtung eine einsame Gaslaterne mit sechs Glühstrümpfen (kleines Bild rechts), die zu 1 % Ceroxid und 99 % Thoriumdioxid enthalten. Das Quellmineral von Cer, Monazit, enthält (je nach Fundort) etwa 50 % Cer und bis zu 20 % Thoriumdioxid. Der Cer-Überschuss aus der Glühstrumpfproduktion brachte Carl Auer auf die Idee, nach weiteren Anwendungen des Elements zu suchen. Er fand sie im Funkenstein für Luntenfeuerzeuge mir Reibradzündung. Das kleine Bild links zeigt ein heute noch erhältliches Benzinfeuerzeug mit Reibradzündung kurz nach der Zündung; einige entflammte Cereisen-Teilchen sind noch als Funken im Bild zu sehen. Die Gaslaterne in der Apothekergasse in Heidelberg wird mit Erdgas betrieben und von den Stadtwerken gehegt und gepflegt, steht doch dieser Teil von Heidelberg unter Denkmalschutz... (Fotos: Kickuth).



Satz "Überfluss macht erfinderisch" besteht zu Recht, zumal dann, wenn es sich um einen Überfluss von "Abfall- stoffen" handelt, für den man eine Verwendung sucht. Bekanntlich erfand Friedlieb Ferdinand Runge Mitte des 19. Jahrhunderts die ersten Teerfarbstoffe, weil er den Überfluss des Teers, der als Nebenprodukt in den Gasanstalten abfiel, noch für anderes als Dachpappe verwerten wollte, und ebenso entsprang die Entdeckung des Fiebermittels Phenacetin der Not, sich vor der Überfülle eines Abfallstoffes bei der Farbenherstellung retten zu müssen. Zu den Erfindungen dieser Art gehört auch die der Zündsteine – im Volksmund auch Feuersteine genannt durch Carl Auer von Welsbach (Das Mineral Feuerstein ist ein hartes, isotropes sedimentares Gestein, ein Kieselgestein, zu dem Hornstein, Quarz, Jaspis und andere gehören. Seinen Namen hat es aus früzeitlichem Gebrauch: Ein steinzeitliches Feuerzeug bestand aus einem Feuerstein, leichtbrennbarem Pulver (Zunder) und Pyrit, aus dem Funken herausgeschlagen wurden.).

### Ausbildung bei Bunsen

Auer wurde in Wien geboren und hatte bei Adolf Lieben in Wien schon einige Zeit Chemie studiert, bevor er 1880 zu dem Doktorvater seines Lehrers, zu Robert Bunsen, nach Heidelberg ging.

Adolf Lieben war 1836 in Wien geboren. Nach dem Studium an den Universitäten in Wien, Heidelberg, wo er 1856 bei Robert Wilhelm Bunsen mit Auszeichnung promoviert wurde, und Paris habilitierte er sich 1861 an der Universität Wien.

1865 wirkte er an der Universität Palermo und 1867 an der Universität Turin, 1871 lehrte er an der Karl-Ferdinands-Universität in Prag. Von 1875 bis 1906 war Lieben ordentlicher Universitätsprofessor und Vorstand des II. chemischen Universitätslaboratoriums an der Universität Wien. Er starb 1914 in der österreichischen Hauptstadt. Liebens große Leistungen knüpfen weniger an seinen ersten Lehrer Bunsen als vielmehr an seinen späteren Lehrer A. Wurtz an; sie liegen auf organischem Gebiet, speziell der aliphatischen Chemie. Er entdeckte Butyl- und Amylalkohole und den Nachweis des Alkohols durch Jodoformbildung (liebensche Jodoform-Reaktion).

Lieben war in Bunsens großer Zeit, der Entdeckung der Spektralanalyse, in Heidelberg gewesen. Nach einem Vierteljahrhundert zieht sie den späten Schüler noch immer in ihren Bann. Auer, der nach vier Semestern von Heidelberg schied, erhielt beim Abschied 1882 von Bunsen, der ihn gern als Assistenten behalten hätte, einen Rucksack voller Mineralien, seltener Erden. In Wien, wieder bei Lieben, wo Auer gleich zwei Laborplätze belegt hatte, machte er sich an die Trennung der Elemente in diesen Mineralien. Er entwickelte die bei Bunsen gelernten Trennungsmethoden weiter und benutzte zur Erkennung des Fortschreitens seiner Reinigungsmethoden das Spektroskop (es soll eine Tante gegeben haben, die dem angehenden Wissenschaftler ein gutes Spektroskop von Steinbeil in München geschenkt hatte)...

Da sah er wieder, wie schon bei Bunsen, das auffallende,



In solchen "Revolvermagazinen" (der hier entfernte Deckel hat eine Öffnung für einen Stein) sind Auer-Funkensteine heute noch für Benzinfeuerzeuge zu Kaufen (Bild: RK).

starke und charakteristisch farbige Leuchten der in die farblose Bunsenflamme gebrachten Metalloxide. Anfangs war er der Meinung, dass Lanthan-Verbindungen die stärkste Leuchtkraft besäßen, aber schließlich findet er eine Mischung von 99 % Thoriumoxid mit 1% Ceroxid als "Strahler des hellsten Lichtes".

### Leuchtkraftverstärkung

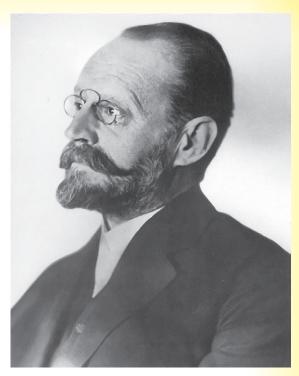
Diese Leuchtkraft führte Bei Auer zu Überlegungen, die eher schwach leuchtenden Gasflammen der Gaslaternen zu verstärken. In der Folgezeit entwickelte Auer sowohl die Konstruktion eines aus Ramiefaser gewebten Glühstrumpfes als auch das Imprägnieren, "Tränken" dieses Glühstrumpfes mit Thorium- und Cernitrat. Die Ramiepflanze übrigens gehört zur Gattung Boehmeria. Ihre Bastfaser wird aus dem Stengel gewonnen. Die Faser hat eine sehr gute mechanische Festigkeit und hohe Fäulnisbeständigkeit. Glühstrümpfe stellte Auer daraus her, indem er Stoffgewebe das hatte ihm zuerst wirklich seine Mutter "gestrickt" – mit einer Lösung aus 99 Prozent Thoriumnitrat und 1 Prozent Cernitrat tränkte und dann anzündete. In der Hitze zerfiel das Thoriumnitrat in Thoriumdioxid und nitrose Gase. Hierbei blieb eine zerbrechliche Struktur zurück, die in der Gasflamme

ein weißes Licht abgab. Dieses Leuchten hatte nichts mit der sehr schwachen Radioaktivität des Thoriums zu tun, sondern ist ein gewöhnliches Glühen durch die Hitze der Gasflamme.

Zunächst benutzte Carl Auer von Welsbach Magnesium-Oxide, Zirconiumdioxid, dann Lanthan, Yttrium und Praseodym-Verbindungen. Sie alle weisen ein mäßiges Absorptionsvermögen im sichtbaren Bereich auf und produzieren nur ein braunweißes Leuchten. Der Durchbruch gelang ihm aber eben mit Ceroxid, zusammen mit Thoriumdioxid zur Stabilitätsverbesserung. Die Zusammensetzung von 1 % CeO2 und 99 % ThO, wurde erst vor wenigen Jahrzehnten durch eine Mischung aus Yttriumoxid und Ceroxid abgelöst, um auf das leicht radioaktive ThO2 verzichten zu können.

An einem Schamott-Stab über den Austrittsöffnungen des Gas-Luft-Gemischs im Lampenzylinder aufgehängt, strahlte der "Strumpf" sein intensives Licht überall in den Haushaltungen der Großstädte aus. Eine noch bessere Lichtstärke brachte der V-förmige Strumpf mit der Öffnung nach oben, in dem die Flamme von oben nach unten brennt.

Auer führte diesen Glühstrumpf Bunsen vor, der allerdings dem gebrechlichen Gebilde keine lange Lebensdauer prophezeite - weit gefehlt. Gaslaternen erlebten eine ausgesprochene Blütezeit von Anfang bis Mitte des 20. Jahrhunderts. Das Auerlicht verhinderte übrigens die Ausbreitung der Acetylenbeleuchtung (zu Acetylen bzw. Ethin siehe den Artikel auf den Seiten 368 - 379). Sogar heute trifft man in unseren Städten noch Gasbeleuchtungen mit diesem Strumpf an. In 40 deutschen Städten brennen jede Nacht noch etwa 80000 Gasstraßenleuchten – die meisten in Berlin



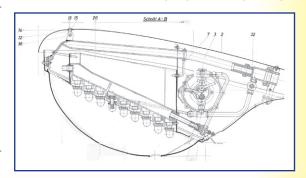
Dr. Carl Auer Freiherr von Welsbach (Bild: CLB-Archiv)

(43 900), gefolgt von Düsseldorf (18 000), Frankfurt am Main (6000)[1], Mainz (weniger als 3000, seit 1996 kontinuierlicher Abbau) und Dresden (ca. 2000, zumeist in historischen Stadtvierteln) sowie Essen (150 plus historische Leuchten in der Essener Innenstadt am Burgplatz).

### Vom Ende der Gaslaternen

Die Anzahl der Gaslaternen ging stark zurück, seit die städtischen Gasanstalten in den 1970er Jahren abgeschafft wurden und Erdgas durch die Gasröhren strömte. Im Jahr 2004 wurde die letzte in Deutschland

Von den noch 43 900 vorhandenen Gaslaternen in Berlin müssen zunächst 8400 Gasreihenleuchten an Peitschenmasten weichen. Sie haben bis zu neun Auer-Glühstrümpfe wie diese Konstruktionszeichnung zeigt (Zeichnung: Bamag).



verbliebene Glühstrumpfproduktion der Berliner Firma MSA Auer GmbH an die indische Firma Indo verkauft und die Produktion nach Indien verlagert. Indo bietet sowohl radioaktive als auch nicht-radioaktive Glühstrümpfe an. Nach Deutschland dürfen die radioaktiven Glühstrümpfe nicht eingeführt werden.

Der Energieverbrauch einer Straßenbeleuchtung durch Gaslaternen ist etwa 20 mal, die Energiekosten sind ca. sechs bis zehn mal so hoch wie bei einer elektrischen Beleuchtung. So veröffentlichte kürzlich die Berliner Verwaltung: Das Gas für den Betrieb einer sehr hellen Gasreihenleuchte zur Beleuchtung von Straßenzügen (s.u.) koste derzeit im Jahr 322 Euro, für Strom müsse man dagegen nur 33 Euro aufbringen.

Trotz ihrer historischen und romantischen Anmutung und ihres angenehmen Lichtspektrums dürfte daher das Ende der Gaslaternen-Straßenbeleuchtung nahen. So plant die Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, den Großteil der in Berlin ste-

henden Gaslaternen durch elektrische Leuchten zu ersetzen. Erhalten bleiben sollen ausschließlich 5600 touristischen attraktive Leuchten (Schinkelleuchten). Entfernt werden in den nächsten fünf Jahren 8400 Gaslaternen. Dabei handelt es sich um die Gasreihenleuchten an Peitschenmasten. Ab 2014 sollen weitere 30000 Gasleuchten abgebaut werden. Bemerkenswert: Die Berliner Verwaltung erteilte einen Forschungsauftrag zur Entwicklung von LED-Leuchten, die optisch wie Gaslaternen wirken...

### Nische Campingbeleuchtung

Der Glühstrumpf ist – allein was Licht und Lichtspektrum angeht – durch seine Leuchtkraft bis heute gegenüber modernen Lampen konkurrenzfähig. Daher findet man ihn beispielsweise immer noch bei Campingleuchten. Wielange sie sich auch hier gegen die modernsten Entwicklungen etwa von sehr lichtstarkten LED-Lampen behaupten können bleibt abzuwarten.

### Erfindung durch Überfluss

Nun zurück zu der Bemerkung: Überfluss macht erfinderisch: Der brasilianische Monazitsand. ein Gemisch von Phosphaten, besonders derer des Lanthans. des Cers und des Thoriums. aus dem ja die Imprägnierung der Auerstrümpfe bestand, enthält mehr Cer als Thorium. Da nun fast einhundert Mal soviel Thorium wie Cer für die Glühstrümpfe nötig war, häuften sich bei der Aufarbeitung des Monazits Cererden an. Auer wusste schon, das beim Ritzen von Cer Funken entstehen (siehe Kasten: Das Element Cer). Er stellte schmelzelektrolytisch das Cer am Eisenkathoden her und beobachtete die Abhängigkeit des Funkensprühens von der Tiefe der Ritzstelle seiner mit Cer überzogenen Eisenkathode.

Auer stellte 1909 verschiedene pyrophore Cer-Eisen-Legierungen her, die man nach ihm "Auermetalle" nennt (oder auch Cereisen) und in drei Arten einteilt. Auermetall I ist eine Legierung aus Cer und Eisen, aus der man leicht Funken schlagen kann. Auermetall II ist eine um das Element Lanthan bereicherte Cer-Eisen-Legierung, die einen besonders hellen Funken bildet. Auermetall III ist eine Mischung aus Eisen und natürlichem Cer, einem Mischmetall. Dieses Cer-Mischmetall ist eine Metall-Legierung aus Metallen der Seltenen Erden. Es besteht zu 45 bis 52 % aus Cer, 20 bis 27 % Lanthan, 15 bis 18 % Neodym, 3 bis 5 % Praseodym, 1 bis 3 % Samarium, Terbium und Yttrium, Spuren anderer Seltenerd-Metalle, Calcium und Silicium und bis zu 5 % Eisen.Die Zusammensetzung ergibt sich unmittelbar aus der des Ausgangsminerals Monazit.

Carl Auer von Welsbach wollte mit allen drei Legierungen wirtschaftlichen Gewinn erzielen. Die beiden ersten Legierungen konnten sich am Markt jedoch nicht durchsetzen, nur das ein-

### Die radioaktive Zahnchreme der Auergesellschaft

,Doramad" war eine Zahncreme, die Thorium-X enthielt. Hersteller war die Berliner Auergesellschaft. Das Mittel versprach strahlend weiße Zähne und Bakterienabtötung durch radioaktive Strahlung. Sie zählte damals als Meilenstein technischer Errungenschaften und wurde als "Wunderheilmittel" angepriesen. Folgeschäden durch radioaktive Strahlung waren damals so gut wie nicht bekannt. Die Vorderseite der Tube wies aus: "Doramad • Radioaktive Zahncreme • Biologisch wirksam • Reinigend • Keimtötend • Erfrischend • Auergesellschaft Aktiengesellschaft • Abteilung Chemie • Berlin N 65". Auf der Rückseite der Verpackung war zu lesen: "Was leistet Doramad? Durch ihre radioaktive Strahlung steigert sie die Abwehrkräfte von Zahn u. Zahnfleisch. Die Zellen werden mit neuer Lebensenergie geladen, die Bakterien ihrer zerstörenden Wirksamkeit gehemmt. Daher die vorzügliche Vorbeugungs- und Heilwirkung bei Zahnfleischerkrankungen. Poliert den Schmelz aufs Schonendste weiß und glänzend. Hindert Zahnsteinansatz.



Schäumt herrlich, schmeckt neuartig, angenehm, mild u. erfrischend. Ausgiebig im Gebrauch." fach herzustellende Auermetall III fand weltweite Verbreitung als Zündstein (DRP-Patent 1904 und US-Patent 1906) in der Feuerzeugindustrie.

Auer fand nämlich, dass mit diesen Funken leicht entzündliche Gase und Dämpfe entzündet werden konnten. Damit war die "Cer-Schwemme" gebannt, denn Auer konstruierte ein Feuerzeug mit Zündstein. Er ging nach seiner Erfindung des Feuersteins dann 1909 nach Amerika und gründete 1910 in Newark/New Jersey, eine Feuerzeugfabrik. Nach nur etwa sieben Jahren wurde der gesamte Betrieb an die benachbarte Luis v. Aronson verkauft. Dies war das Aus für Auer von Welsbach-Feuerzeuge, zugleich aber auch der Grundstein des später so erfolgreichen Zündwarenherstellers "Ronson".

Zündsteine hingegen werden noch heute in den von Auer schon 1898 gegründeten "Treibacher Chemische Werken" (jetzt Treibacher Industrie AG, der Hauptsitz des Unternehmens befindet sich immer noch im Kärntener Althofen) unter dem Handelsnamen Auermetall

hergestellt. Die Produktion von Zündsteinen für Feuerzeuge stieg von 300 Kilogramm im Jahr 1908 auf 420 Tonnen im Jahr 1990.

Zur Herstellung der Feuersteine werden die Komponenten bei 1100 °C unter einer Erdalkalidecke zusammengeschmolzen. Die Legierung gießt man in vorerhitzte gebündelte Blechröhren und lässt sie langsam abkühlen, damit in der Masse Kristalle von CeFe, und Ce Fe entstehen können, die für die Funkenbildung besonders wirksam sind. Eine Überschlagsrechnung aus den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts, der "hohen Zeit" von Benzinfeuerzeugen mit Zündsteinen, sagte aus, dass ein Kilogramm Cereisen – plus natürlich dem dazugehörigen Brennstoff - einen Raummeter Holz oder fünf Millionen Zündhölzer ersparte.

#### Der Industrielle Auer

Auer war ja als Industrieller bereits mit seinen Gasglühstrümpfen erfolgreich, wie es zuvor schon anklang. Er war 1892 Mitbegründer der Deutschen Gasglühgesellschaft, der

späteren Auergesellschaft. Um 1910 brachte die Auergesellschaft die radioaktive Zahnpasta "Doramad" auf den Markt (siehe Kasten "Die radioaktive Zahncreme"). Nach der Auslagerung der Glühlampenproduktion zu Osram (s.u.) wurde 1923 die Produktion von Leuchtfarben aufgenommen und 1926 ein Werk in Oranienburg errichtet. 1934 wurde die Auergesellschaft an die Degussa angegliedert. 1935 entwickelte man dort die Leuchtstoffröhre. Am 15. März 1945 griffen über 600 Bomber der 8. US-Luftwaffe die Auerwerke in Oranienburg, in denen auch viele Zwangsarbeiter schufteten, an. In den Werken vermutete der Geheimdienst eine Uran-Forschungsanlage. Diese sollte auf keinen Fall den Russen in die Hände fallen. Die Werke lagen direkt neben dem Bahnhofsgelände und wurden vollständig zerstört.

Noch eine andere Erfindung Auers hat mit Lichterscheinungen zu tun: die elektrische Metallfadenlampe. Auer hat selbst als Devise für sich in Anspruch genommen: "Mehr Licht." 1898 ließ er die erste

### **Das Element Cer**

Das chemische Element Cer hat im Periodensystem das Symbol Ce und die Ordnungszahl 58; es gehört zu den seltenen Erden. Cer wurde 1803 von Jöns Jacob Berzelius und Wilhelm von Hisinger und gleichzeitig von Martin Heinrich Klaproth entdeckt und nach dem Zwergplaneten Ceres benannt. Die Darstellung des Elements gelang Carl Gustav Mosander 1825 durch Reduktion des Chlorids mit Natrium. In der Natur kommt Cer vergesellschaftet mit anderen Lanthanoiden in Ceriterden vor, wie zum Beispiel im Allanit (Ca, Ce, La, Y),(Al, Fe),(SiO,),(OH), im Monazit (Ce, La, Th, Nd, Y)PO, sowie im Bastnäsit (Ce, La, Y)CO F. Zur Darstellung wird Ceroxid nach einer aufwändigen Abtrennung der Cer-Begleiter mit Fluorwasserstoff zum Cerfluorid umgesetzt. Dies wird anschließend mit Calcium unter Bildung von Calciumfluorid zum Cer reduziert. Die Abtrennung verbleibender Calciumreste und Verunreinigungen erfolgt in einer zusätzlichen Umschmelzung im Vakuum. Das silbrigweiß glänzende Metall ist das reaktivste Element der Lanthanoide. Metallisches Cer kann sich schon ab 65 °C entzünden. Als fein verteiltes Metall kann es sich an der Luft ohne Energiezufuhr erhitzen und schließlich entzünden. Die Zündbereitschaft hängt u.a. sehr stark von der Korngröße und dem Verteilungsgrad ab. Oberflächliche Verletzungen der schützenden gelben Oxidschicht (Ritzen) führen zur Funkenbildung. Oberhalb von 150 °C verbrennt es unter heftigem Glühen zum Cerdioxid. Cerbrände dürfen nicht mit Wasser gelöscht werden, da sich gasförmiger Wasserstoff entwickelt. Mit Wasser reagiert es zum Cerhydroxid. Unter Wärmeeinfluss löst es sich in Ethanol. Auch in Säuren und Laugen kann es gelöst werden. Cer ist, wie alle Lanthanoide, leicht giftig. Cer kommt in Verbindungen als dreiwertiges farbloses oder vierwertiges gelbes bis orangefarbiges Kation vor. Außer der in dem Artikel genannten Anwendungen findet Cer als Cerdioxid (CeO.) zur Stabilisierung des keramischen Katalysatorträgers aus Aluminiumoxid für Autoabgaskatalysatoren Verwendung. Auch Leuchtstoffröhren und verschiedene Fluoreszenzfarbstoffe enthalten Cer. Selbstreinigende Backöfen haben eine cerhaltige Beschichtung.



Das Carl Auer von Welsbach-Museum im Kärntener Althofen, ca. 30 Kilometer nördlich von Klagenfurt (Foto: Peter Binter).

brauchbare Metallfadenlampe patentieren. Er entwickelte dazu ein Verfahren zur Herstellung von Drähten aus Osmium (Patent 1890), das zunächst als Metall mit dem höchsten Schmelzpunkt galt. 1905 produzierte man dann Metallfadenlampen mit Wolfram-Glühdraht. Für den Vertrieb der Metallfadenlampen kreierte Carl Auer von Welsbach den Phantasienamen Osram. Dieses Kofferwort aus Osmium und Wolfram verwies auf die beiden wegen ihres hohen Schmelzpunktes von über 3000 bzw. 3400 Grad für die Glühfäden verwendeten Metalle. Aus dem Warenzeichen Osram entstand durch Zusammenschlüsse der Lampenfabrikationen von Siemens

& Halske, AEG sowie der Deutschen Gasglühlicht AG 1920 die Osram GmbH KG. Seit 1978 ist Osram eine 100prozentige Siemens-Tochter.

Carl Auer von Welsbach war wohl der größte Erfinder Österreichs. 1920 erhielt er den Siemens-Ring; er war auch Ehrenmitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Kaiser Franz Joseph I. erhob Carl Auer 1901 in den Freiherrenstand. Geadelt wurde übrigens auch schon sein Vater: Alois Auer stammte aus bescheidenen Verhältnissen und hatte das Buchdruckergewerbe erlernt. Der Vater war von 1841 bis 1864 Direktor der Hof- und Staatsdruckerei in Wien. Diese wurde unter seiner Leitung zu

einem Unternehmen von Weltruf. Alois erfand den Naturselbstdruck, die Schnellpresse und die automatische Kupferdruckpresse. Aufgrund seiner Verdienste wurde er zwei Jahre nach der Geburt seines Sohnes Carl in den Adelsstand erhoben und erhielt das Prädikat von Welsbach, welches auf die Heimat der Familie, Wels, hinwies.

### Schmelzendes Vermögen

Carl Auer – der übrigens 1905 unabhängig von Georges Urbain auch die Elemente Ytterbium und Lutetium entdeckte - starb 1929 auf seiner Besitzung in Kärnten, im Schloß Rastenfeld in Mölbling. Er hatte es 1893 von der Schauspielerin Marie Geistinger erworben. Auer hinterließ ein großes Vermögen. Das steht in diesen Tagen im Rahmen sowohl der weltweiten Finanzkrise wie auch möglicher Betrugsvorgänge auf dem Spiel. Der Urenkel von Carl Auer von Welsbach, Wolfgang Auer von Welsbach, Chef der AvW-Gruppe, ein Kärntener Finanzinvestor, erklärte am 22. Oktober, durch nicht genehmigte Transaktionen eines Prokuristen sei ein Schaden von 50 Millionen Euro entstanden. Das ist etwa die Summe, die Urenkel Wolfgang selbst in dem Unternehmen stecken hat...

Rolf Kickuth

Doppelwendel einer Metallfadenlampe mit zwei Stromzuführungen und zwei Haltedrähten. Bestanden die Metallfäden von Glühlampen zunächst aus Osmium, fertigt man sie heute aus Wolfram. Die Bezeichnung "Osram" leitet sich aus den Namen der Elemente ab und wurde von Auer kreiert. Der Glühdraht ist doppelt gewendelt, um durch eine kleine Langmuirschicht die Wärmekonvektion zu begrenzen. (Foto: Arnold Paul).



### Chemikalienschutzhandschuhe

### Häufiger wechseln als Hersteller angeben

andschuhe schützen die Haut am besten vor Chemikalien. In vielen Berufen sind sie daher Pflicht. Die Auswahl an Schutzhandschuhen ist groß. Optimaler Schutz ist dann gewährleistet, wenn der Handschuh auf die Tätigkeit und die Chemikalien am Arbeitsplatz speziell abgestimmt ist. Aktuellen Erkenntnissen aus der Arbeitsschutzforschung zufolge sollten Schutzhandschuhe zudem deutlich häufiger gewechselt werden, als nach Herstellerangaben notwendig. Darauf weisen die gesetzliche Kranken- und Unfallversicherung im Rahmen ihrer Präventionskampagne Haut hin.

Im vergangenen Jahr erkrankten 10305 Menschen an einer beruflich bedingten Hauterkrankung. Mit einem Anteil von 42 Prozent sind diese die häufigste bestätigte Berufskrankheit. Nicht selten werden Hauterkrankungen von Chemikalien ausgelöst, zum Beispiel von Konservierungs- und Desinfektionsmitteln, Kühlschmierstoffen, Reinigungs- oder Lösemitteln. "Schutz vor Chemikalien ist nicht nur ein Thema für das Chemielabor", sagt Dr. Peter Paszkiewicz, Experte am Institut für Arbeitsschutz (BGIA) in Sankt Augustin. "Chemikalien finden sich heute in nahezu allen Berufen wieder – vom Bausektor über das Metall- oder Druckgewerbe bis hin zum Gesundheitswesen." Viele chemische Substanzen seien aggressiv und schädigten bei Hautkontakt die natürliche Schutzbarriere des Menschen. Krankheitserreger könnten so eindringen und schmerzhafte Entzündungen hervorrufen. "Manche Stoffe können die Haut passieren und sogar Krebs verursachen", sagt

der Experte der Präventionskampagne Haut.

Der beste Schutz sei natürlich, wenn die Chemikalie mit der Haut gar nicht erst in Berührung kommen könne. Da sind eben Schutzhandschuhe gefragt. Zwar bietet der Markt eine große Auswahl, doch nicht jeder Handschuh ist für jede Tätigkeit tauglich. Entscheidend ist, mit welchen Stoffen der Arbeitnehmer in Berührung kommt. Jede Chemikalie reagiert anders. Material und Beschaffenheit des Handschuhs müssen darauf abgestimmt sein. Bei der Wahl des richtigen Schutzhandschuhs hilft bereits ein Blick auf das Sicherheitsdatenblatt der Chemikalie oder Online-Datenbanken wie Wingis, Gisbau oder Gestis. Aber auch die Präventions-Experten der Berufsgenossenschaft oder der Unfallkasse stehen Arbeitgebern und Beschäftigten beratend zur Seite.

### Angabe der Tragedauer häufig unkorrekt

Alte Schutzhandschuhe sollten regelmäßig gegen neue ausgetauscht werden. Chemikalien fressen sich fast immer durch das Material hindurch. Nach einer gewissen Zeit bietet der Handschuh dann keinen ausreichenden Schutz mehr. Jeder Hersteller ist daher verpflichtet, anzugeben, wie lange der Handschuh getragen werden darf.

Messungen im Institut für Arbeitsschutz (BGIA) haben jedoch ergeben, dass häufig eine zu lange Tragedauer angegeben wird. "Die meisten Hersteller messen die Materialien bei Zimmertemperatur. Die wenigsten beachten jedoch dabei, dass sich die Handschuhe bei Handtemperatur erwärmen. Die Durchbruchzeiten verkürzen sich in vielen Fällen um mehr als die Hälfte der angegebenen Zeit. Es

ist daher grundsätzlich empfehlenswert, dass Handschuhe häufig gewechselt werden – lange bevor eine sichtbare Schädigung des Materials eintritt", sagt der Paszkiewicz.

### Präventionskampagne Haut

Die Präventionskampagne Haut ist eine gemeinsame Aktion von gesetzlicher Kranken- und Unfallversicherung. Insgesamt werben rund 100 Krankenkassen und Unfallversicherungsträger unter dem Motto "Deine Haut. Die wichtigsten 2m2 Deines Lebens." dafür, das größte Organ des Menschen zu schützen. Das 2m2 steht für das entsprechende Internetportal www.2m2-haut.de. Gemeint sind natürlich die wichtigsten zwei Quadratmeter, die Fläche des größten Organs des Menschen, der Haut. Von den rund 23 700 Berufskrankheiten, die 2007 von den Berufsgenossenschaften bestätigt wurden, betrafen wie schon gesagt über 10000 die Haut. Beruflich bedingte Hautkrankheiten verursachen rund 1,25 Milliarden Euro an jährlichen Kosten.

Auch in Reinigungsmitteln befinden sich Chemikalien. Schutzhandschuhe sollten beim Putzen daher Pflicht sein, empfiehlt die Präventionskampagne Haut (Bild: DGUV/Bellwinkel).



### Probenvorbereitung

### Mehrere richtige Antworten sind möglich.

- **1** Welche Methoden dienen der Probenvorbereitung?
- A Aufschluss.
- **B** Brennprobe.
- **C** Chromatographie.
- **D** Destillieren.
- **E** Extraktion.
- **2** Welche Maßnahme ist zur Vorbereitung auf die Massenspektrometrie mit Elektronenspray-Ionisation notwendig?
- A Konzentrieren.
- B Waschen.
- **C** Destillieren.
- **D** Entsalzen.
- E Extrahieren.
- **3** In einer Bodenprobe ist der Nährstoffgehalt zu ermitteln. Welcher Probenvorbereitungsschritt ist unbedingt notwendig?
- A Destillieren.
- **B** Veraschen.
- **C** Mahlen.
- **D** Extrahieren.
- **E** Trocknen.
- **4** Was trifft auf einen internen Standard zu?
- **A** Er soll möglichst vor anderen Probenvorbereitungsschritten direkt nach der Probennahme zugegeben werden.
- **B** Er soll dem Analyten möglichst ähnlich sein.
- **C** Damit lässt sich die Güte eines Analyseverfahrens einschätzen.
- **D** Damit lässt sich die Güte der Probennahme einschätzen.
- **E** Damit lässt sich das Verfahren kalibrieren.
- **5** Bei welcher Untersuchungsmethode dient Sputtern zur Probenvorbereitung?
- A Atomabsorptionsspektrometrie.
- **B** Photometrie.
- **C** Karl-Fischer-Titration.
- **D** Rasterelektronenmikroskopie.
- E Röntgenanalyse.
- **6** Welche Maßnahme ist vor Bestimmung von adsorbierbaren

- organisch gebundenen Halogenen (AOX) notwendig?
- **A** Die Probelösung wird basisch gemacht.
- **B** Der Probe wird Natriumchlorid zugegeben.
- **C** Oxidierende Substanzen werden entfernt.
- **D** Die Probe wird in Lösung gebracht.
- **E** Die Probe wird verascht.
- **7** Welches Gerät dient häufig der Probenvorbereitung für die Analyse von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)?
- **A** Soxleth-Aufsatz.
- **B** Trockenschrank.
- **C** Rotationsverdampfer.
- **D** Vakuumdestillationsapparatur.
- E Ionenaustauschersäule.
- **8** Welches Verfahren dient zur Vorbereitung von Wasserproben nach DIN auf die Analyse von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen (PAK)?
- **A** Extraktion mit Aceton/Cyclohexan.
- **B** Soxhlet-Extraktion mit Heptan.
- **C** Extraktion mit Aceton.
- **D** Extraktion mit Petrolether.
- **E** Soxhlet-Extraktion mit Hexan.
- **9** Was sollte ein Lösungsmittel für die Probenvorbereitung in der Kernresonanzspektroskopie sein?
- **A** Deuteriert.
- **B** Organisch.
- C Hochsiedend.
- **D** Alkalisch.
- **E** Wasserhaltig.
- **10** Was ist bei der Probenvorbereitung flüssiger Proben für eine IR-Messung zu beachten?
- A Die Lösung muss klar sein.
- **B** Die Lösung darf nicht farbig sein.
- **C** Für wässrige Proben muss eine Küvette aus KBr verwendet werden.
- **D** Für wässrige Proben darf keine

- Küvette aus  $CaF_2$  verwendet werden.
- **E** Für wässrige Proben kann eine Küvette aus ZnS verwendet werden.
- **11** Welches Aufschlussgerät ist für einen Nassaufschluss geeignet?
- A Wickbold-Apparatur.
- **B** Sauerstoffbombe.
- **C** Hochdruckverascher nach Knapp.
- **D** Parr-Bombe.
- E Druckaufschlussgerät nach Tölg.
- **12** Welche Parameter sind bei einem Druckaufschluss von Kunststoffen zur Elementbestimmung einzuhalten?
- **A** Mit  $HNO_3$  bei 140 bis 160 °C für 1 bis 2 Stunden.
- **B** Mit HNO<sub>3</sub>/HF bei 150 bis 180 °C für 2 bis 3 Stunden.
- **C** Mit  $HNO_3$  bei 170 bis 190 °C für 2 bis 4 Stunden.
- **D** Mit  $HNO_3/H_2SO_4$  bei 180 bis 200 °C für 3 bis 4 Stunden.
- **E** Mit HF/HCl/HNO $_3$  bei 180 bis 200 °C für 2 bis 3 Stunden.
- **13** Für Bodenuntersuchungen sind Extrakte bzw. Eluate herzustellen. Woraus ist As zu bestimmen?
- A Königswasserextrakt.
- **B** Ammoniumnitratextrakt.
- C Bodensättigungsextrakt.
- **D** Elution mit Wasser.
- **E** Soxleth-Extrakt mit Toluol.

### Lösungen zu Seite M72 (CLB 09/2008):

1 C; 2 B, D, E; 3 A, C, D, E; 4 D; 5 A, E; 6 A, C, E; 7 A, B, C; 8 B; 9 B; 10 D; 11 E; 12 B, C.

(Lösungen zu den Fragen hier finden Sie in CLB 11/2008 sowie auf www.clb.de)



Chemie in Labor und Biotechnik

Die beliebten Fragen aus dem CLB-Memory gibt es auch als Buch (244 Seiten mit ca. 80 Abbildungen; ISBN 3-9810449-0-8). Hier stehen Antworten und ausführliche Erläuterungen dazu. Die Themen werden zudem durch einen geschichtlichen Rückblick und Randinformationen in einen Gesamtzusammenhang eingeordnet. Karikaturen von Ans de Bruin lockern die harte Arbeit beim Lösen der Fragen auf.

Preis je Buch: 24,50 Euro incl. MWSt. und Versand.

#### Alles Repetitio – oder was???

#### Maren Bulmahn • Rolf Kickuth

Dieses Buch gibt Einblicke in die Chemie und angrenzende Naturwissenschaften in Form von Einführungen in verschiedene Gebiete, Fragen und den dazugehörigen Antworten. Es wendet sich an alle, die Grundlagenwissen festigen wollen. Oberstufenschüler mit Schwerpunkt Chemie/Naturwissenschaften. Auszubildende, Schüler an technischen Fachschulen und auch Studenten in den ersten Semestern von Chemie und Biologie, insbesondere auch in den Bachelor-Studiengängen, können Gelerntes wiederholen und vertiefen, aber auch Neues erfahren. Wer seit Jahren im Labor steht, dem macht es Spaß, sein Wissen kurzweilig zu überprüfen und auf dem neuesten Stand zu halten. So haben es die CLB-Leser berichtet, die diese Art von Fragen aus der Zeitschrift kennen. Über 100 Abbildungen und Tabellen erleichtern das Verständnis des Textes; gelegentlich unterbricht ein Comic den Ernst des Stoffes.

ISBN 3-9810449-0-8

Bulmahn Kickuth

Alles Repetitio – oder was???

Rubikon

### Alles Repetitio – oder was???

fragt der Bachelor die Laborantin



Maren Bulmahn • Rolf Kickuth

### **Abo-Bestellcoupon**

☐ JA, ich möchte die CLB abonnieren. Ich erhalte als persönlicher Abonnent die CLB zunächst für ein Jahr (=12 Ausgaben) zum Preis von 98,35 Euro zzgl. Versandkosten (Inland: 13,60 Euro, Ausland: 24,40 Euro). Das Abonnement verlängert sich automatisch um ein weiteres Jahr, wenn es nicht bis acht Wochen vor Ende des Bezugsjahres gekündigt wird.

#### Datum / 1. Unterschrift

Widerrufsrecht: Diese Vereinbarung kann ich innerhalb von 20 Tagen beim Agentur und Verlag Rubikon Rolf Kickuth, Bammentaler Straße 6–8, 69251 Gaiberg, schriftlich widerrufen. Zur Wahrung der Frist genügt die rechtzeitige Absendung des Widerrufs. Gesehen, gelesen, unterschrieben. Ich bestätige die Kenntnisnahme des Widerrufrechts durch meine 2. Unterschrift.

Name / Vorname

Straße / Postfach

Land / PLZ / Ort

Datum / 2. Unterschrift

Telefon oder e-Mail

### FAX-Hotline: 06223-9707-41

Für 98,35 Euro pro Jahr (incl. 7 % MWSt., zzgl. Versandkosten) erhalten Sie als persönlicher Abonnent monatlich die CLB mit dem **MEMORY-Teil** (Firmenabos nach Staffelpreis; siehe www.clb.de).

### Dazu als Abogeschenk das CLB-Buch Alles Repetitio - oder was???

### Schüßler-Salze

# Heilung mit einem Dutzend Mineralsalzspuren

Wolfgang Hasenpusch, Universität Siegen

Der große Erfolg des Oldenburger Arztes Wilhelm H. Schüßler liegt mit der Veröffentlichung seiner Forschungsergebnisse 135 Jahre zurück. So heilte er beispielsweise über 1000 an der damals unheilbaren Diphtherie erkrankte Kinder mit Spuren von Kaliumchlorid. Heute machen die Schüßler-Salze mehr denn je von sich reden. Denn wer hat keine Bekannte, die von diesen einfachen anorganischen Verbindungen Linderung erhielten und seitdem davon schwärmen. In millionenfacher Verdünnung entfalten sie ihre erstaunlichen Wirkungen auf viele Wehwehchen, die uns im Alltag plagen. Aber warum? Jeder weiß doch, dass der Tagesbedarf an Mineralstoffen größer ist als ein Millionstel oder gar Billionstel Teil.

### Der "späte" Forscher Wilhelm Heinrich Schüßler

Als Wilhelm H. Schüßler 1821 in Bad Zwischenahn bei Oldenburg das Licht der Welt erblickte, herrschte Armut in seiner Familie. Da er sie später lange Jahre als Sprachlehrer finanziell unterstützen musste, begann er erst mit 31 Jahren sein Medizinstudium in Paris. Für ein Abitur hatte er nicht das zusätzliche Schul- und Büchergeld aufbringen können. Seine Promotion legte er in Gießen ab, um danach in Oldenburg eine Arztpraxis zu eröffnen.

#### Der Autor

Prof. Dr. Wolfgang Hasenpusch, beschäftigt in der Chemischen Industrie als Referent für Sicherheit und Umwelt, hält darüber hinaus eine Honorar-Professur an der Universität Siegen in Industieller Anorganischer Chemie mit den Schwerpunkten Innovationsmanagement, Recycling und Bionik. Das weite Spektrum an bearbeiteten Themen resultiert aus der vielfachen Dozenten-Tätigkeit am Deutschen Institut für Betriebswirtschaft, den Schulen der Berufsgenossenschaft Chemie sowie Universitäten.

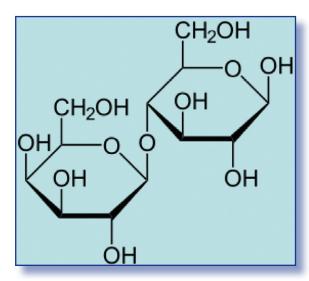


Abbildung 1: Chemische Strukturformel von Milchzucker.

Die Homöopathie des Meißener Arztes Samuel Hahnemann (1755 – 1843) war ihm sehr geläufig. Ebenso verfolgte und verehrte er die Arbeiten des gleichaltrigen Kollegen Rudolf Virchow (1821 – 1902) an der bekannten Berliner Charité. In den Bann zogen ihn schließlich die Arbeiten des holländischen Physiologen Jakob Moleschott (1822 - 1893). Er fand heraus, welche Bedeutung die Mineralsalze für den Organismus haben. Schüßler war besonders von den Untersuchungen der Verbrennungsaschen gestorbener Menschen und Tieren fasziniert. Er selbst analysierte die Elementgehalte von Organen aus Krematoriumsleichen und fand dabei die bevorzugten Salze in den verschiedenen Körperteilen: in Muskelgewebe dominieren Kalium- und Magnesiumphosphat, in Schleimhäuten das Kaliumchlorid und in Knochen das Kalziumphosphat.

Da liegt die grundlegende Idee Schüßlers nahe, bei den speziellen Organ- und Gewebekrankheiten auch die hauptsächlich darin enthaltenen Salze für eine Heilung zu verabreichen. Zeitlebens verordnete er ausschließlich die von ihm entdeckten speziellen zwölf Salze.

Er ordnete den Mineralsalzen bestimmte Zahlen zu: Magnesiumphosphat beispielsweise ist immer die Sieben. Das kürzt die Rezepturen erheblich ab und ist bei zwölf mineralischen Verbindungen noch zu überschauen:

- 1 Kalziumfluorid (Calcium fluoratum)
- 2 Kalziumphosphat (Calcium phosphoricum)
- 3 Eisenphosphat (Ferrum phosphoricum)
- 4 Kaliumchlorid (Kalium chloratum)
- 5 Kaliumphosphat (Kalium phosphoricum)
- 6 Kaliumsulfat (Kalium sulfuricum)
- 7 Magnesiumphosphat (Magnesium phosphoricum)
- 8 Natriumchlorid (Natrium chloratum)
- 9 Natriumphosphat (Natrium phosphoricum)
- 10 Natriumsulfat (Natrium sulfuricum)
- 11 Kieselsäure (Silicea)
- 12 Kalziumsulfat (Calcium sulfuricum)

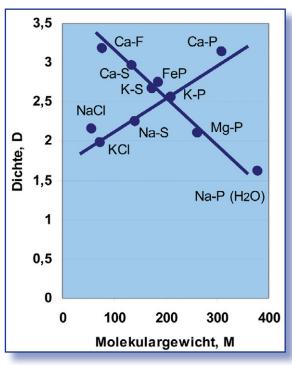
Leider konservieren die meisten Apotheker die antiken Namen der einfachen anorganischen Verbindungen. Sie sind in Klammern hinter dem heute gebräuchlichen Namen platziert. "Natrium chloratum" ist nichts anderes als unser Kochsalz im Küchenschrank und "Calcium sulfatum" wird auch Gips genannt. Das Beibehalten dieser historischen Mineralsalzbezeichnungen kann u. U. auch zu leidvollen Verwechselungen führen: z. B. "Natrium chloratum" mit Natriumchlorat statt Natriumchlorid oder gar "Calcium phosphoricum" mit dem giftigen Kalziumphosphor, Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, statt Kalziumphosphat.

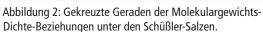
Erst am Ende seines Praktizierens kam Schüßler zu dem Entschluss, dass Gips, das Kalziumsulfat, auch durch Kalziumphosphat mit gleicher Wirkung ersetzbar ist.

### Das "Segensreiche Duzend"

Die zwölf von Schüßler in Organaschen entdeckten Mineralsalze kommen in der Natur in riesigen Mengen vor. Sie sind daher auch relativ preiswert. Allerdings werden sie in Verdünnungen von 1:1 Million und bestimmte Salze in 1:1 Billion in Verreibungen mit Milchzucker verabreicht, wie es bereits in der Homöopatie üblich war. Ihre Zusammensetzung mit der Originalnummerierung ist in Tabelle 1 zu finden. In Tabelle 2 sind die Löslichkeiten der Schüßler-Salze bei 20°C in Wasser aufgeführt.

Milchzucker (Lactose) (Abbildung 1) ist ein wenig süß schmeckendes Disaccharid, das aus D-Glucose und D-Galactose zusammengesetzt ist. Es ist gut wasserlöslich, besitzt eine Dichte von 1,525 und einen Schmelzpunkt von 223°C. Kuhmilch enthält etwa 4,5 % Lactose. Technisch wird Milchzucker aus der Molke isoliert. Das Verdauungsenzym  $\beta$ -Galactosidase, über das Säuglinge noch reichlich verfügen, schwindet bei erwachsenen Europäern zunehmend, während es bei Asiaten und Afrikanern nur unzureichend vorhanden ist. Magenkrämpfe und Durchfälle sind die Folgen.





Größere Mengen von Schüßler-Salz-Tabletten können die gleiche Wirkung haben.

Schon die beispielhaft angeführte Literatur zeugt in ihren Titeln von der Begeisterung der Autoren und der Universalität in homöopatischen Dosen dieser Allerweltsminerale. Sie dürfen andererseits aber bei all den erstaunlichen Erfolgen nicht zur

	Fluorid	Chlorid	Oxid	Sulfat	Phosphat
Natrium		8		10	9
Kalium		4		6	5
Kalzium	1			12	2
Magnesium					7
Eisen					3
Silizium			11		

Tabelle 1: Schüßler-Salze in Original-Nummerierung.

Tabelle 2: Löslichkeit der Schüßler-Salze [g/100g H<sub>2</sub>O].

	Fluorid	Chlorid	Oxid	Sulfat	Phosphat
Natrium		36,5		20	10
Kalium		35		10	90
Kalzium	0			0,24	0,03
Magnesium					0,02
Eisen					0,2
Silizium			0,01		



Tabelle 3: Parameter von Schüssler-Salzen.

Nr.	Salze	Formel	Formel nach Wolffskeel (s. Lit.)	M	D	Struktur
1	Kalziumfluorid	CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	78,08	3,18	kub.
2	Kalziumphosphat	$Ca_3 (PO_4)_2$	$CaH(PO_4) \times 2 H_2O$	310,18	3,14	amorph
3	Eisenphosphat	$FePO_4 \times 2 H_2O$	$FePO_4 \times 4 H_2O$	186,85	2,74	monokl.
4	Kaliumchlorid	KCl	KCl	74,56	1,98	kub.
5	Kaliumphosphat	$K_3PO_4$	KH <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )	212,28	2,56	rhomb.
6	Kaliumsulfat	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$K_2SO_4$	174,27	2,66	rhomb./ hex.
7	Magnesiumphosphat	$Mg_3(PO_4)_2$	$MgH(PO_4) \times 3 H_2O$	262,88	2,10	rhomb.
8	Natriumchlorid	NaCl	NaCl	58,44	2,16	kub.
9	Natriumphosphat	$Na_3PO_4 \times 12 H_2O$	$Na_2HPO_4 \times 12 H_2O$	380,12	1,62	trig.
10	Natriumsulfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	2,68	monokl.
11	Kieselsäure	$H_2SiO_3(n H_2O)$	$SiO_2 \times H_2O$	n.b.	2,17 - 1,20	amorph
12	Kalziumsulfat	CaSO <sub>4</sub>	$CaSO_4 \times 2 H_2O$	136,14	2,96	hex./ trikl.

übertriebenen Selbstmedikation schwerer Krankheiten führen. In diesem Fall sollte keiner den Weg zu einem fundiert ausgebildeten ärztlichen Fachmann scheuen.

Die chemische Zusammensetzungen der Schüßler-Salze mit chemischen Formel, Molekulargewicht, Dichte und Gitterstruktur sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Molekulargewicht, Dichte und Gitterstruktur werden beispielsweise in dem Buch von Angela Gräfin Wolffskeel von Reichenbach (siehe Literatur) mit anderen chemischen Formeln und Kristallwasser-Gehalten zitiert.

Aus den physikalischen Daten der Minerale lässt sich eine Molekulargewicht - Dichte - Relation

auftragen, die zwei, nahezu rechtwinkelig zueinander stehende Geraden aufweist (Abbildung 2). Die Kieselsäure mit ihrem undefinierten Wassergehalt kann dabei nicht berücksichtigt werden.

Interessant ist auch die lineare Beziehung zwischen den Molekulargewichten und den Dichten der Hydrate, wie Abbildung 3 das am Beispiel der kristallwasserhaltigen Natriumphosphate veranschaulicht. Die Gerade folgt der Gleichung D=-0.004375~M+3.25~und~macht~damit~durch~Interpolation~auch~die Dichte von anderen Hydraten des Natriumphosphats zugängig.

Da die Dichte von Magnesiumphosphat nicht im "Handbook of Chemistry and Physics" sowie im "RÖMPP" verfügbar ist, wurde sie durch Ex-

3,5 3 2,5 Dichte, D 2 n = 101,5 n = 12Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> x n H<sub>2</sub>O 1 0,5 D = -0.004375 M + 3.250 400 100 200 300 Molekulargewicht, M

Abbildung 5: Veranschaulichung des Minimum-Prinzips: "Ein frontal durch Leisten abgedichtetes Bassin läuft am kürzesten Leisten über!" (Analogie zum Liebig`schen Fass).

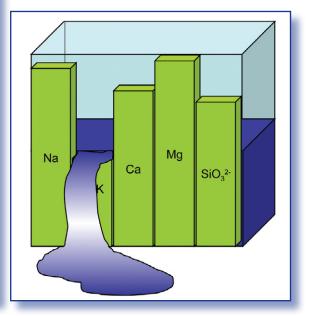


Abbildung 3: Molekulargewicht-Dichte-Beziehung der Na-Phosphat-Hydrate.

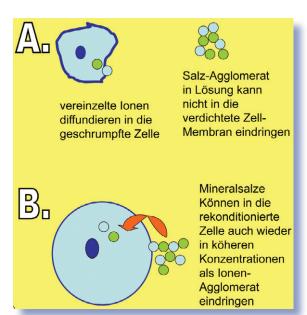
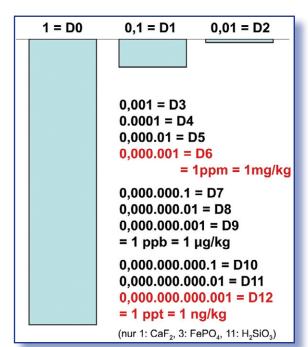


Abbildung 6: Heilungs-Hypothese von geschrumpften Körperorgan-Zellen durch extrem verdünnte Mineralsalze.

trapolation aus den Daten anderer Phosphate mit zweiwertigen Kationen zu D=2,10 ermittelt (Abbildung 4 B).

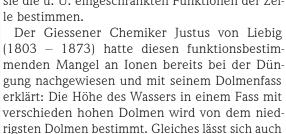
Die analoge Betrachtung mit den Sulfaten und einwertigen Kationen hätte für das wasserfreie orthorhombische Natriumsulfat eine Dichte von 2,3 ergeben (Abbildung 4 A). Das "Handbook" weist sie mit 2,68 aus. Mit einem ähnlichen Fehler um bis zu 15% ist auch bei dem Magnesiumphosphat zu rechnen.

Abbildung 7: Konzentration der Schüßler-Salze D6 und D12.



### Funktions-Prinzip der Schüßler-Salze

Schüßler ging davon aus, dass eine Zelle trotz Überangebot bestimmter Mineralsalz-Ionen, bestimmte Ionen derart in der Minderheit sind, dass sie die u. U. eingeschränkten Funktionen der Zelle bestimmen.



Anscheinend verdichten sich die Körperzellen, wenn ihnen die Mineralsalz-Ionen nicht in der hinreichenden Menge zur Verfügung stehen. Nur aktivierte, vereinzelte Ionen in extrem hoher Verdünnung vermögen durch die geschrumpften Zellwände hindurchzudiffundieren. Die regenerierte Zelle kann sich dann wieder öffnen, um auch

mit einem Kasten darstellen (Abbildung 5).



Abbildung 4 : Bestimmung der Dichte durch Extrapolation des Natriumsulfats über Sulfate (A) und des Magnesium-Phosphats über verschiedene bekannte Phosphate (B).

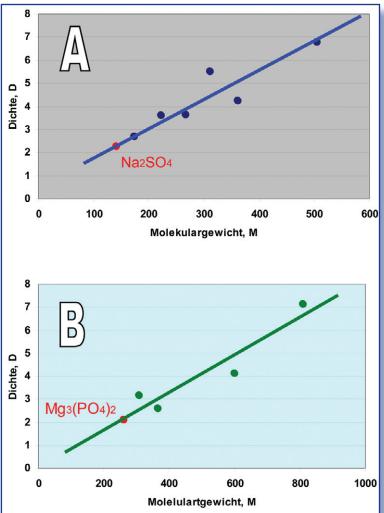


Tabelle 6: Symptome und Mangel an bestimmten Schüßler-Salzen.

Symptome	Mangel an Schüßler-Salzen
Blähungen, übelriechend	Natriumsulfat
Bluterguss, leichtes Erhalten "Blauer Flecke"	Kieselsäure
Depression; Heimweh	Kaliumphosphat
Durchfall	Natriumchlorid
Falten am Hals	Kieselsäure
Flecken (Sommersprossen, Altersflecken)	Kaliumsulfat, Kalziumsulfat
Flecken auf den Zähnen, transparente Zähne	Kalziumphosphat
Flecken, runde rote auf der Wange	Magnesiumphosphat
Flecken, weiß, in den Fingernägeln	Kalziumphosphat
Gedächtnisschwäche	Magnesiumphosphat
Gelenkschmerzen, Artrose	Kieselsäure
Haargefäße, in der Haut sichtbar (Couperose)	Kaliumchlorid
Haarschuppen	Kalziumfluorid, Natriumchlorid
Hämorrhoiden	Kalziumphosphat
Haut mit Juckreiz	Natriumsulfat
Hautporen, große	Natriumchlorid
Heißhunger auf Süßes und Schokolade	Magnesiumphosphat
Herpes	Natrium-, Kaliumchlorid, Kalziumphosphat
Husten, krampfartig, auch nachts	Magnesiumphosphat
Immundefizite	Eisen-, Magnesiumphosphat, K-Chlorid
Insektenstiche	Natriumchlorid (äußerlich)
Kahlköpfigkeit, beginnende	Kieselsäure
Konzentrationsschwäche	Eisenphosphat
Kopfschmerzen	Magnesiumphosphat
Krähenfüße in den Augenwinkeln	Kieselsäure
Krampfadern	Kalziumfluorid
Krampfgefühle	Magnesiumphosphat
Kreislaufschwäche	Kaliumphosphat
Leichtes Frösteln	Kalziumphosphat
Lichtempfindlichkeit	Kieselsäure
Melancholie mit Weinen	Natriumchlorid
Müdigkeit, anhaltend	Kalziumsulfat
Müdigkeit, sich schnell einstellend	Kaliumphosphat, Eisenphosphat
Mundgeruch	Kaliumphosphat
Mundwinkel, herunterhängende	Kaliumsulfat
Muskelschmerzen, sich leicht einstellend	Eisenphosphat
Pickel, Pusteln, Mitesser, fettige Haut	Natriumphosphat
Prüfungsangst	Magnesiumphosphat
Schlafstörungen	Magnesiumphosphat
Schweiß, übelriechend	Kieselsäure
Schwielenbildung	Kalziumfluorid
Schwitzen, schnelles	Kieselsäure
Sodbrennen, aufsteigende Säure	Natriumphosphat (oder "Natron")
Sonnenempfindlichkeit	Eisenphosphat
Tränensäcke, stark geschwollen	Natriumsulfat
Verstopfung	Natriumsulfat
Warzen	Kaliumchlorid (äußerlich)
Zahnfleisch-Reizung	Kaliumphosphat

	Na⁺	K+	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	F.	CI-	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> 3-	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Arterien										
Augen										
Bindegewebe										
Blut										
Darmtrakt										
Gehirn										
Haare										
Haut										
Herz										
Knochen										
Leber										
Lunge										
Magen										
Nägel										
Sehnen										
Venen										
Zähne										

Tabelle 4: Schüßlersalz-lonen und ihre Zielregionen (nach G.H. Heepen, "Schüßler-Salze", Ratgeber, Gräfe & Unzer Verlag).



größere Ionen-Agglomerate durch die Zellwände passieren zu lassen (Abbildung 6).

Aus der physikalischen Chemie kennen wir die "Aktivität" von Ionen als den dissoziierten Anteil der Konzentration C. Denn in konzentrierten Lösungen ist nur ein Teil der Salze in die einzelnen freien Ionen zerfallen, von Wassermolekül-Hüllen umgeben. Die Aktivität A wird mit dem Aktivitätskoeffizienten  $\lambda$  zu  $A=\lambda\times C$  in Relation zur Konzentration C beschrieben.

Selbst so gut lösliche Salze wie Natrium- und Kaliumchlorid sind bei Raumtemperatur (25°C) in 1-molaren wässerigen Lösungen nur zu 66% bzw. 60% in aktive, vereinzelte Ionen zerfallen. In 0,1 n Lösungen sind es schon 78% bzw. 77%.

Bei den hohen Verdünnungen in den Größenordnungen von  $10^{-6}$  und  $10^{-12}$  sind alle Schüßler-Salze hinreichend löslich und in gut hydratisierte bzw. durch den Milchzucker verteilte, isolierte Ionen gespalten. Die Zehnerpotenzierung ist typisch auch für homöopatische Aktivierungen (Abbildung 7).

## Hauptfunktionen und Zielregionen der Schüßler-Salze

Mit unserer täglichen Nahrung nehmen wir wesentlich größere Mengen an Mineralstoffen zu uns. Der Bedarf ist auch deutlich höher. Der er-

Nr.	Salz	Wirkort/ Hauptfunktion	Erläuterung
1	Kalziumfluorid	Bindegewebe, Gelenke, Haut	verleiht dem Bindegewebe Festigkeit
2	Kalziumphosphat	Knochen; Zähne	gilt als das "Knochenmineral"
3	Eisenphosphat	Immunsystem	sorgt für ausreichende Sauerstoff-Aufnahme
4	Kaliumchlorid	Schleimhäute	wirkt schützend und ausgleichend in den Schleimhäuten
5	Kaliumphosphat	Nerven; Psyche	gilt als Nährstoff für Nerven
6	Kaliumsulfat	Entschlackung	beseitigt Schlackenstoffe
7	Magnesiumphosphat	Muskeln; Nerven	ist an der Muskel-Aktivität beteiligt
8	Natriumchlorid	Flüssigkeits-Haushalt	reguliert den Wasserhaushalt im Körper
9	Natriumphosphat	Stoffwechsel	hält das Säure-Basen-Gleichgewicht aufrecht; regt den Stoffwechsel an
10	Natriumsulfat	Innere Reinigung	wirkt auf Ausscheidungsorgane zur Wasser- Ausscheidung
11	Kieselsäure	Haare, Haut, Bindegewebe	festigt Bindegewebe, Haare, Haut und Nägel
12	Kalziumsulfat	Gelenke	beeinflusst die Bildung von Binde- und Stützgewebe

Tabelle 5: Hauptfunktionen der Schüssler-Salze.

wachsene Mensch benötigt beispielsweise täglich etwa folgende Mineralelement-Mengen:

Kalzium: 800 -1.500 mg; 13-15 Jahre: 1000 - 1200 mg;

Stillende: 1300 mg;

bei Osteoporose bis 1500 mg

Allgemeine Empfehlung: 1000 - 1200 mg: Enthalten in 11 Milch oder 100 -200 g Käse.

Magnesium: 300 - 350 mg;

bei Stress, Sport u. a. auch mehr als das Dop-

pelte.

Enthalten in 60 g Weizenkleie, 80 g Kürbis- oder Sonnenblumenkerne, 80 g Kakaopulver, 100 g Sesam, 150 g Mandeln, 200 g Nüsse.

Eisen: 10 - 15 mg;

Entahlten in 25 g Süßholz, 50 g Trockenhefe, 100 g Blutwurst, 100 g Kakaopulver, 100 g Leber, 100 g Kürbiskerne, 100 g Weizenkleie.

Nur kann diese Menge von den kranken Zellen nicht genutzt werden. Erst die geringen Konzentrationen erschließen wieder die Mineralsalzaufnahme.

Zum Regenerieren von kranken, nicht mehr aufnahmefähigen Zellen sind deutlich geringere Konzentrationen notwendig um die Aktivität voll ausschöpfen zu können.

Nach den Hauptbestandteilen der Organaschen hatte Schüßler seinerzeit auch die Zielorgane mit den dazugehörigen Mineralstoffen zugeordnet. Die Zielorgane sind in der Tabelle 4 mit den entsprechenden notwendigen Mineralsalz-Ionen zusammengestellt. Dabei fällt auf, das für das Blut alle Schüßler-Salze hilfreich sein können.

1

LEBER

Abbildung 8: "Chinesische Organuhr" und optimale Einnahmezeit (Ziffern: offizielle S.-Salz-Nr.).

HORMONE 6, 10, 12 LUNGE KREIS-2, 4, 7 **LAUF** DICKDARM **NIEREN** 3, 4, 9, 10 4, 8, 10 **MAGEN BLASE** 3, 4, 9 DÜNN-MILZ DARM 3, 8, 10 **HERZ** 2, 5, 7 13 11

**GALLE** 

Allerdings sollte jeweils nur ein Schüßler-Salz zur selben Zeit, maximal drei am Tag, morgens, mittags und abends, verabreicht werden.

Aus den Zielorganen und Wirkorten ergeben sich fast automatisch die Hauptfunktionen: an diesen Stellen des Körpers Linderung und Regeneration herzustellen. Tabelle 5 gibt die Hauptfunktionen der zwölf klassischen Schüßler-Salze wieder. Diese Funktionen decken sich mit denen, die auch höhere Konzentrationen an Mineralsalzen durch die Nahrungsaufnahme oder das Einnehmen von mineralischen Ergänzungsmitteln ausüben, wenn der Stoffwechsel nicht gestört ist.

Schließlich sei noch eine Tabelle zitiert, z. B. aus dem Buch von Dick und Inecke van der Snoek und Günther Heepens "Schüßler-Kuren", aus der eine Zuordnung der verschiedenen klassischen Schüßler-Salze zu bestimmten, alphabetisch aufgeführten, häufiger vorkommenden Befunde ersichtlich ist (Tabelle 6).

Ein Überdosieren scheidet praktisch bei den geringen Mineral-Konzentrationen aus. Eher macht sich eine hohe Tabletten-Dosis durch einen Durchfall unangenehm bemerkbar. Nebenwirkungen der Therapien mit Schüßler-Salzen sind bisher nicht bekannt.

Eine interessante Besonderheit beschreibt Günther H. Heepen in seinem Buch "Schüßler-Salze – 12 Mineralstoffe für die Gesundheit" mit der "Chinesischen Organuhr": um die Wirkung der Schüßler-Salze zu verstärken, verabreicht man sie optimalerweise zu den Zeiten, in denen die Zielorgane am stärksten arbeiten (Abbildung 8). Um die ca. zwei Stunden maximal auszunutzen, empfiehlt der Autor die Einnahme etwa eine Stunde vor der Maximalzeit der Organ-Aktivität vorzunehmen.

# Literatur-Beispiele zu Schüßler-Salzen und seinen Anwendungen

Die Literatur zu den Schüßler-Salzen hat gerade seit einigen Jahren Hochkonjunktur. Daneben wird in Broschüren und Artikeln in Apotheken-Zeitschriften reichlich auf diese wieder entdeckte und offensichtlich sehr erfolgreiche Heilmethode hingewiesen.

Die eigene schnelle und einfache Anwendung hat dort seine Grenzen, wo Schmerzen und gravierende Krankheiten auftreten. In diesem Falle ist der ärztliche Rat unbedingt erforderlich. Schließlich sind die Schüßler-Salze, die für jeden in Chemie ausgebildeten Menschen gängige Chemikalien darstellen, auch Handwerkzeug mancher Fachärzte.

Erfahrene Praktiker sind es auch, die aus ihrem reichlichen Erfahrungsschatz berichten und in verständlicher Form erfolgreiche Therapien vorschlagen. Dazu nachfolgend einige Beispiele:

- Brannigan, M., "Lebenskaleidoskop Schüßler- Heepen, G., "Schüßler-Salze für Kinder", Gräfe Salze", Hierophant-Verl. (2008)
- "Schüßler-Salze und Ernährung", Haug, Stuttgart (2005)
- Feichtinger, T. und S. Niedan-Feichtinger, "Das Schüßler-Buch der Lebenskunst", Haug, Stuttgart
- Hausen, M. H., "Lebensquell Schüßlersalze die 12 bewährten Selbstheilungsmittel", Arkana Goldmann
- Heepen, G., "Der große GU Kompass Schüßler-Salze", Gräfe und Unzer, München, 7. Aufl. (2004)
- Heepen, G., "Schüßler-Kuren Heilanwendungen mit den 12 Salzen", Gräfe und Unzer, München
- Heepen, G., "Schüßler-Salze 12 Mineralstoffe für die Gesundheit", Gräfe und Unzer, München (2007)
- Heepen, G., "Schüßler-Salze typgerecht", Gräfe und Unzer, München

- und Unzer, München, (2005)
- Feichtinger, T. und S. Niedan-Feichtinger, Hemm, W. und S. Mair, "Praktische Biochemie nach Dr. Schüßler"
  - Keller, G., U. Novotny und M. Wiesenauer, "12 Salze, 12 Typen – Wie Sie mit Antlitzdiagnostik Ihr persönliches Schüßler-Salz finden", 2. Aufl. (2003)
  - •Lohmann, M. und H.-D. Hirt, "Schüßler-Salze für alle Fälle", Droemer/Knaur (2005)
  - N. N., "Die 12 Salze des Lebens... Gesund werden und gesund bleiben mit den Mineralsalzen nach Dr. Schüßler", DHU, Karlsruhe (Heftchen)
  - •van der Snook, D. und I., "Rundum gesund mit Schüßler-Salzen – Gesichtsdiagnostik, schnelle und einfache Anwendung", Aquamarin Verl., Grafing (2007)
  - •Wacker, S., "In Balance mit Schüßler-Salzen", Haug Verl. (2006)
  - Wolffskeel, A., "Die 12 Salze des Lebens", R. Mankau Verl., 3. Aufl. (2006)

**CLB** 



Korrektur zur Tabelle 4 des Artikels "Olivenbäume und Zypressen: Kulturbäume der Mittelmeerländer" aus CLB Ausgabe 10/2008: Axel Böhmer machte auf einen Fehler zur Iodzahl von Kokosöl aufmerksam. Sie beträgt nur 7 - 10.

Dr. Franz Kass Leser bemerkte beim gleichen Artikel zu den Abbildungen 5 und 6 auf Seite 330: "Oleuropein soll bei alkalischer Hydrolyse in Elenolsäure, Glucose und Stilben zerfallen. Die beiden ersteren sind gut sichtbar im Oleuropeinmolekül vorgebildet; nach der Quelle des Stilbens suche ich aber vergeblich, ebenso nach dem mit Sicherheit auftretenden Hydrolyseprodukt 3,4-Dihydroxyphenethylalkohol." CLB-Autor Prof. Hasenpusch antwortete: "In der Literatur hat vermutlich die Abkürzung DPE zu verschiedenen Folgeprodukten aus der Hydrolyse von dem Bitterstoff der Oliven und vor allem der Olivenblätter Oleuropein geführt. In www.olivenblattextrakt.ch, www.balance-gesundheit.de und www. oekotest.de wird das DPE mit Diphenylethylen ausgewiesen. Ich folge jedoch Ihnen, dass die Molekülstruktur des Oleuropeins eher dazu Anlass gibt, durch die Hydrolyse 3,4-Dihydroxyphenylethanol entstehen zu lassen statt das zitierte Folgeprodukt." CLB-Autorin Dr. Kässer fand in "Regulierung

einer Mikroorganismenflora mit Oliventresterextrakten -Nutzung des fungiziden und bakteriziden Potentials natürlicher Polyphenole zur Kontrolle von Pflanzenkrankheiten" von der Uni Bonn, Inst. f. Lebensmitteltechnologie, gefördert vom Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, die Hydrolyse von Oleuropein (siehe Abb. rechts); demnach entsteht auch Hydroxytyrosol (3,4-Dihydroxyphenylethanol). Allen beteiligten Lesern und Autoren herzlichen Dank!

Tabelle 4: Daten von Speiseölen (aus CLB 09-2008, S. 332)...

Ölsorte	Smp.	Dichte	n	Iod-Zahl
Leinsaatöl	-24	0,94	1,48	179
Maisöl	-20	0,92	1,47	123
Ricinusöl	-18	0,96	1,4770	86
Sonnenblu- menöl	-17	0,92	1,47	126
Sojaöl	-16	0,93	1,47	130
Rapsöl	-10	0,92	1,47	99
Olivenöl	-6	0,92	1,47	81
Sesamöl	-6	0,92	1,46	107
Erdnussöl	3	0,91	1,47	93
Kokosöl	25	0,92	1,45	7-10
Palmöl	35	0,92	1,46	54

## Arzneimittelspuren im Abwasser

# Umweltfreundliche Katalysatoren für die Abwasserreinigung

Mechthild Kässer, Diekholzen

Schon seit Jahren ist bekannt, dass unsere heutigen Kläranlagen nicht oder nur teilweise in der Lage sind, die letzten Reste gefährlicher Stoffe zu entfernen. Besondere Besorgnis erregen neuerdings die für Menschen und Tiere verschriebenen Arzneimittel, die sich in unseren Gewässern wiederfinden und zum Teil verheerend auf die Lebewesen dort wirken. Auch ins Trinkwasser sind die Wirkstoffe inzwischen nachweislich vorgedrungen. Abhilfe schaffen könnte hier eine neue Klasse von Katalysatoren, die an der Carnegie Mellon Universität, Pittsburgh entwickelt wurden. Dank ihrer extrem hohen Oxidationsleistung könnten sie die Schadstoffe – auch sehr stabile organische Verbindungen der Chlorchemie – in einer zusätzlichen Klärstufe zerstören.

Neben Industriechemikalien und Pestiziden lassen sich heute Antibiotika, Schmerz- und Entzündungshemmer, Östrogene – laut Umweltbundesamt insgesamt etwa 150 Arzneimittelwirkstoffe - in Oberflächengewässern, Sedimenten, Grundwasser und Böden nachweisen. Da die Wirkstoffe der Medikamente auf Stabilität optimiert sind – sie müssen ja ihren Bestimmungsort im Körper heil erreichen -- werden sie fast vollständig (bis zu 95 %) hauptsächlich mit dem Urin wieder ausgeschieden und gelangen mit dem Abwasser in die Kläranlagen. Auch dort werden sie dank ihrer gewollten Stabilität biologisch kaum abgebaut, so dass sie unbehelligt in die Oberflächengewässer gelangen. Die gemessenen Konzentrationen bewegen sich meist im Nano- bis Mikrogrammbereich pro Liter. [1] Zum Vergleich: Der angenommene gesundheitliche Orientierungswert für diese Substanzen liegt im Trinkwasser bei 100 ng/L (Vorsorgegrenzwert der deutschen Trinkwasserkommission). Dabei

ist zu beachten, dass die gefundenen Wirkstoffgemische biologisch weit gefährlicher sind, als es die einzelnen Bestandteile erwarten lassen und zu Missbildungen und erhöhter Sterblichkeit von Wasserlebewesen führen. [2]

#### Gegenmaßnahmen

Dass die Organismen unserer Gewässer vor Chemikalien und Arzneimittel des täglichen Lebens geschützt werden müssen, darüber besteht weit-

#### **Empfindlichkeit von Wasserlebewesen**

Wie empfindlich Wasserbewohner auf viel benutzte Chemikalien und Medikamente reagieren, zeigen Studien der letzten Jahre:

- •In den 90er Jahren fiel auf, dass die Zahl der Alligatoren und Schildkröten in einem See Floridas dramatisch abnahm. Ursache waren Pestizide, insbesondere Dicofol (2,2,2-Trichlor-1,1-bis(4-chlorphenyl)ethanol, in Deutschland nicht zugelassen), die den Hormonhaushalt aus dem Gleichgewicht bringen und die Fortpflanzung beeinträchtigen.
- Weibliche Meeresschnecken (s. Abb. 2) der Nordsee werden unfruchtbar durch Tributylzinnhydrid (kurz auch Tributylzinn, TBT), das auf Schiffsrümpfen Muschelbewuchs verhindert, ganze Populationen verschwinden. [8] Schließlich beschloss die Internationale Schifffahrtsorganisation (IMO), die Verwendung von TBT ab 2003 zu verbieten.
- •Kleine Süßwasserfische, die am Anfang der Nahrungskette stehen, verschwinden im Verlauf von sieben Jahren in einem See völlig, wenn sie Östrogenkonzentrationen ausgesetzt werden, wie sie in städtischen Abwässern normal sind. [9]
- •Nonylphenol, Ausgangsstoff für nicht ionische Tenside, senkt bei einer Konzentration von 1-10 µg/L die Schlupfrate von Süßwasserfischen um 20 %. Neben seiner östrogenen Wirkung ist die Industriechemikalie hochgiftig und verändert schon bei 1 µg/L das normale Schwarmverhalten von jungen Karpfen. [10] Seit 2003 ist die Substanz in der EU verboten. [11]



#### Die Autorin:

Die promovierte Lebensmittelchemikerin Dr. Mechthild Kässer begeistert sich für Themen der Biologie, Medizin, Biochemie und Gentechnik. Sie ist langjährige Korrespondentin der CLB. gehend Einigkeit. Schließlich deuten die Auswirkungen bei Tieren darauf hin, dass wir Menschen uns, die am Ende der Nahrungskette stehen, direkt oder indirekt selbst Schaden zufügen. Daher drängen Umweltschützer wie der Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland BUND etwa schon seit Jahren auf Schutzmaßnahmen und fordern:

- Der vorbeugende Einsatz von Tierarzneimitteln sollte gesetzlich verboten werden,
- Antibiotika sparsamer eingesetzt werden.
- Medikamenten mit erheblichen negativen Auswirkungen für die Umwelt sollte die Zulassung versagt und zugelassene neu überprüft werden.
   Wesentlich dabei ist das Motto: Ursachen- statt Symptombekämpfung. [3]

Eine Darstellung des aktuellen Wissensstands zu diesem Problem, mögliche Maßnahmen und ihre Bewertung findet man in der am 4.9.08 erschienenen Broschüre des Projekts "Start – Strategien zum Umgang mit Arzneimittelwirkstoffen im Trinkwasser" [1]. Demnach könnte vorsorgendes Handeln an verschiedenen Bereichen ansetzen: bei der Entwicklung von Medikamenten (nachhaltige Pharmazie), beim Umgang mit ihnen und bei der Entsorgung (Rücknahme durch Apotheken, Klärstufe in Krankenhäusern).

Neben vorbeugenden Maßnahmen sind aber auch Verfahren gefragt, die Medikamente im Abwasser entweder herausfiltern (Aktivkohlefiltration, Membranfiltration) oder zerstören, z. B. in einer zusätzlichen Klärstufe. Dort könnte das Abwasser mit den umweltfreundlichen Oxidationsmitteln Ozon oder Wasserstoffperoxid behandelt werden. Das Berliner Projekt Pilotox [4] etwa konnte in den Jahren 2004/05 zeigen, dass in der verwendeten Ozonungsanlage schon relativ geringe Mengen Ozon ausreichen, um in geklärten Abwässern Sexualhormone wie das künstliche Östrogen Ethinylestradiol aus der Pille, die Schmerzmittel Diclophenac und Phenazon (SpaltN), das Epilepsiemittel Carbamazepin und den Blutfettsenker Clofibrinsäure zu zersetzen. Etwas mehr Ozon (10 mg/L) tötet auch Bakterien im Abwasser. Röntgen-Kontrastmittel jedoch ließen sich nur um etwa die Hälfte reduzieren, zusätzliches Wasserstoffperoxid brachte weitere 10 % Verluste.

#### Der Katalysator

Wesentlich kraftvoller rückt eine Erfindung der Carnegie Mellon Universität Pittsburgh, USA den Schadstoffen in Abwässern zu Leibe. Auch dort haben sich Wissenschaftler der Gewässerreinigung verschrieben, auch sie wollen das biologisch gängige Oxidationsmittel  $\rm H_2O_2$  dazu einsetzen. Schon lange verfolgen sie den Plan,  $\rm H_2O_2$  durch einen synthetischen Katalysator zu größerer Durchschlagkraft zu verhelfen. Für sie

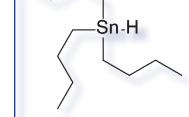
als "Grüne Chemiker" kam nur ein Katalysator in Frage, der bei der Herstellung, bei Gebrauch und danach keine Umweltschäden verursacht. Anders als bei technischen Katalysatoren üblich, sollte er daher keine giftigen Schwermetalle enthalten und mit den biologischen Elementen C, H, O, N usw. auskommen. Bei ihrer Suche ließen sie sich von dem Leber-Enzym Cytochrom P450 aus der Familie der Katalasen inspirieren. Es entgiftet in unserem Körper Fremd- und Arzneistoffe durch Oxidation, so dass sie leichter löslich und besser ausgeschwemmt werden.

1995 stellten sie ihr künstliches Enzym unter dem Namen Fe-TAML (Tetra-amido macrocyclic ligand) erstmals vor (Abbildung 2). Das relativ kleine Molekül ist wasserlöslich und einfacher gebaut als Cytochrom P450 (Abbildung 3), mit einem Eisen(III)-Atom in der Mitte, umgeben von vier Stickstoffatomen, die über Kohlenstoffketten verbunden sind. Da es sich überwiegend flächig ausdehnt, können sich Wassermoleküle von oben und unten lose an das Fe anlagern. Ist H2O2 zugegen, verdrängt es ein Wassermolekül und lagert unter Wasserabspaltung Sauerstoff an, so dass als Zwischenprodukt ein Fe-Oxo-Komplex entsteht und zwar – wie die Forscher nachweisen konnten [6] – mit fünfwertigem Eisen Fe(V). Dieser entfaltet enorme Oxidationskraft und zerschlägt die meisten organischen Verbindungen, die oft vollständig oder fast vollständig zersetzt, zumindest

AUFSÄTZE

Abbildung 1: Weibliche Meeresschnecken (hier Beispiele von Meeresschneckengehäusen) werden durch TBT (Strukturformel rechts) unfruchtbar (Abbildungen: Haplochromis/Früh).





aber zu weniger giftigen Stoffen abgebaut werden. Terry Collins, der Erfinder der Katalysatoren, beschreibt ihre Wirkung als "Feuer im Wasser", da das aktivierte  $\mathrm{H_2O_2}$  Abbauprodukte wie bei einer Verbrennung zurücklässt.

Wegen der ungestümen Zerstörungskraft war die Auswahl der Liganden schwierig und enorm wichtig. Es brauchte rund 20 Jahre Entwicklung, um eine Auswahl von rund zehn Liganden mit ausreichend hoher chemischer Beständigkeit zu erfinden: Sie mussten Elektronen zur Verfügung stellen können, damit Fe-Oxokomplexe entstehen und nicht unerwünschte Hydroxyl-Radikale. Gleichzeitig mussten sie selbst stabil genug sein, um nicht durch die äußerst reaktiven Zwischenprodukte, die entstehen, zu zerfallen. Auch heute ist der Katalysator nicht unzerstörbar, er soll es auch nicht sein. Nach einer Wirkungsentfaltung von Minuten bis Stunden löst er sich in harmlose Bruchstücke auf. Er wirkt in Konzentrationen von 0,1-4 ppm bei pH-Werten von 1-14,5 und kann über die Wahl seiner Liganden variabel auf bestimmte Anwendungen angepasst werden.

In Feldversuchen in verschiedenen Industriezweigen haben die Wissenschaftler bewiesen, dass Fe-TAML-Katalysatoren in Gegenwart von  $\rm H_2O_2$  zuverlässig und unter milden Bedingungen folgende Problemstoffe vernichten:

- Pestizide, auch schwierige Organophosphorverbindungen,
- Farben,
- Gefahrstoffe aus der Textil- und Papierindustrie,
- Nitrophenole aus Farbstoff-, Pestizid- und Waffenindustrie,
- chlorierte Verbindungen,

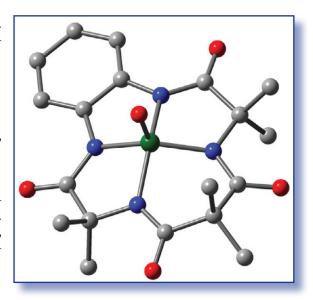


Abbildung 2: Die Struktur des Fe(V)-Oxo-Komplexes (grün Eisen, rot Sauerstoff, blau Stickstoff, grau Kohlenstoff, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.) [5].

- Bakteriensporen und biologische Waffen,
- Medikamente und unterschiedlichste hormonaktive Verbindungen.

Außerdem eignen sie sich, um Schwefel aus Dieselöl zu entfernen oder um als Waschmittelzusatz das Verfärben während des Waschvorgangs zu verhindern.

2006 gründeten die Pittsburgher Forscher die Firma GreenOx Catalysts, um ihre patentierten Produkte zu vermarkten. Sie haben sich davon überzeugt, dass vor allem die Industriezweige mit hohem Wasserverbrauch wie Textil- und Papierhersteller Geld und Ressourcen sparen könnten,

#### Gegenwärtige Rechtslage

Früher wurden Medikamente zwar vielfach getestet, ihre Auswirkungen auf die Umwelt jedoch blieben dabei unbeachtet. Seit 1993 schreibt die Richtlinie 93/39/EG vor, dass in der EU bei der Zulassung eines neuen Arzneimittels für Menschen zwingend eine Umweltverträglichkeitsprüfung durchzuführen ist. Diese Regelung gilt seit 2004 auch für Generika, sie wurde jedoch bis heute nicht auf bereits zugelassene Präparate ausgeweitet. Wie der Internetseite des Umweltbundesamts UBA zu entnehmen ist, müssen Antragsteller eine Reihe von Tests zum Schicksal eines Arzneimittelwirkstoffes in der Umwelt und seiner Ökotoxizität anhand eines Katalogs standardisierter Richtlinien dem UBA zur Prüfung vorlegen (Leitfaden der Europäischen Arzneimittelagentur EMEA vom 1.12.06). "Gesetzliche Grundlage ist das Arzneimittelgesetz (AMG), das bei erwiesenen Umweltrisiken durch den Gebrauch des Arzneimittels Auflagen zum Schutz der Umwelt vorsieht." Das heißt, die Zulassung kann auch bei festgestellten Umweltrisiken nicht versagt werden. Bei Medikamenten für Tiere hingegen ist in solchen Fällen eine Ablehnung der Zulassung bzw. die Einschränkung des Anwendungsbereichs möglich. Gemeinsam mit anderen europäischen Bewertungsbehörden will das UBA in den kommenden Jahren Lücken in der wissenschaftlichen Untersuchung der Arzneimittel schließen. Darüber hinaus bemühe es sich im Dialog mit den pharmazeutischen Unternehmen intensiv um neue Wege für eine Nachhaltige Pharmazie. Verbindliche Grenzwerte für Arzneimittelgehalte in Grund- und Oberflächengewässern sowie in Trinkwasser gibt es zurzeit weder in Deutschland noch in Europa. Arzneimittel sind von den Regelungen der Chemikalienordnung REACH ausdrücklich ausgeschlossen.

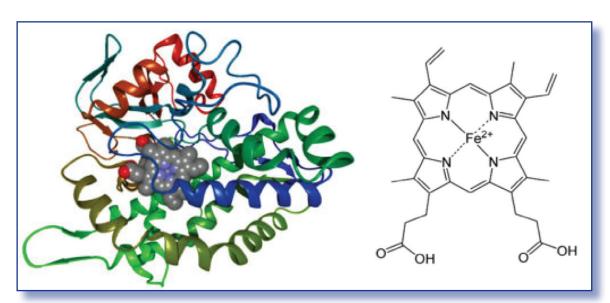




Abbildung 3: Links: Molekülstruktur von Cytochrom P450eryF. Rechts: Häm b, das aktives Zentrum der Cytochrom P450-Enzyme mit einem Eisen-Ion. Die vier Stickstoffatome liegen mit dem Eisen-Ion in einer Ebene.

wenn sie ihr Brauchwasser durch Einsatz der Fe-TAML-Katalysatoren reinigten und wieder in den Prozess zurückführten. Auch könnte die Erfindung weltweit Oxidanzien auf Chlorbasis ersetzen, so dass giftige chlororganische Verbindungen gar nicht mehr in die Umwelt gelangten. Schließlich ist das  $\rm H_2O_2$ -Verfahren der Membranfiltration überlegen, die zwar die Mehrzahl der Chemikalien im Wasser entfernt, aber deutlich teurer in Anschaffung und Betrieb ist.

Im Handel sind die Katalysatoren noch nicht erhältlich. Zurzeit sind die Forscher dabei, den Prozess weiter zu perfektionieren und Katalysatoren zu entwickeln, die auch die sehr widerstandsfähigen polychlorierten Biphenyle knacken können. Zudem stehen weitere Tests aus, die gewährleisten sollen, dass auch bestimmt kein Risiko für die Umwelt übersehen wird.

#### Literatur

- [1] Humanarzneimittelwirkstoffe: "Handlungsmöglichkeiten zur Verringerung von Gewässerbelastungen" (2008) des Instituts für sozial-ökologische Forschung (ISOE) http://www.start-project.de, http://www.isoe.de
- [2] C.F. Daherty, S.I. Dodson "Effects of pharmaceuticals on Daphnia survival, growth and reproduction" Chemosphere 61 (2005) 200-207
- [3] S. Schönauer, H. J. Grommelt "Hormonaktive Substanzen und Arzneimittel" (2007) http://www. bund-naturschutz.de/uploads/media/Hormonaktive\_ Substanzen\_im\_Wasser.pdf

- [4] http://www.pilotox.de
- [5] http://www.nsls.bnl.gov/newsroom/science/2007/05-Que.htm
- [6] F Tiago de Oliveira, A. Chanda, D.Banerjee, X.Shan, S.Mondal, L.Jr. Que, E.L. Bominaar, E. Muenck, T. J. Collins, "Chemical and Spectroscopic Evidence for an FeV-Oxo Complex". Science 315 (2007), 835-838
- [7] Fred Wright, Jr "Sex and the single reptile: reproductive problems in Florida alligators may be an early warning for people", The Environmental Magazine Jan-Feb 1996
- [8] Stefan Nehring, "Effekte von Tributylzinn (TBT) in Antifoulinganstrichen auf Schneckenpopulationen an der deutschen Nordseeküste", Hydrologie und Wasserbewirtschaftung 43 (1999) 66-74
- [9] K.A. Kidd, P. J. Blanchfield, K.H. Mills, V.P. Palace, R.E. Evans, J.M. Lazorchak, R.W. Flick, "Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen" PNAS 104 (2007) 8897-8901
- [10] Bayerisches Landesamt für Umwelt, Studie April 2000, http://www.lfu.bayern.de/analytik\_stoffe/fachinformationen/biol\_analytik\_toxizitaetstests/hormonelle\_ wirkungen/index.htm
- [11] Richtlinie 2003/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2003

Die "Grüne Chemie" hat sich zum Ziel gesetzt, neue Produkte und Verfahren zu ersinnen, die Gebrauch und Erzeugung gefährlicher Stoffe mindern oder beseitigen.

## Nanoraketen aus verspannten Schichten

# Schneller als jeder Fisch – relativ

Dünne Schichten, die sich selbst zu Mikro- und Nanoröhren zusammenrollen, sausen mit eigenem Antrieb und von Magneten gesteuert durchs Wasser. Das gelang jetzt Wissenschaftlern aus Dresden.

Nach dem Vorbild biologischer Mikroorganismen sollen künstliche Mikromaschinen die chemische Energie ihrer Umgebung nutzen und sie für die eigene Fortbewegung verwenden. Für derartige Mikro- und Nanoraketen mit eigenem Antrieb gibt es bereits konkrete Ideen. So können Sauerstoffblasen, die sich bei der Aufspaltung von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff innerhalb einer Mikrooder Nanoröhre bilden, für den gewünschten Vortrieb dieser Röhren sorgen. Problematisch ist bisher noch die Kontrolle der Bewegungsrichtung und der Geschwindigkeit. Hierzu haben Forscher des Leibniz-Instituts für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden neue Ergebnisse vorgelegt, die in der ersten Novemberausgabe der Fachzeitschrift "Advanced Materials" mit einem Titelbild erscheinen\*.

Darin berichten sie von aufgerollten Nanomembranen aus Titan, Eisen, Gold und Silber. Diese werden durch Verspannungs-getriebenes Aufrollen dünner Schichten hergestellt. Dabei werden dünne Schichten so auf Oberflächen abgeschieden, dass in den Schichten eine mechanische Spannung besteht. Beim Ablösen der Schichten wird ein Teil der Verspannungsenergie freigesetzt, so dass sich die Schicht aufrollt oder verformt. Auf diese Weise können Nano- und Mikroröhren mit großer Präzision in bestimmten Durchmessern und aus ganz verschiedenen Materialien reproduzierbar hergestellt werden. Nach dem Aufrollen der

Titan-, Eisen-, Gold- und Silberschichten entstehen Röhren, deren innerste Schicht aus Silber besteht. Diese dient gleichzeitig als Katalysator in der Reaktion von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff. Die dabei gebildeten Sauerstoffblasen werden aus den Röhren gestoßen und verursachen eine schnelle und gerichtete Bewegung der Minirakete. Die mittlere Geschwindigkeit von ca. 0,15 Millimetern pro Sekunde setzt sich dabei aus einzelnen Schüben zusammen, die Werte bis zu 0,72 Millimeter pro Sekunde erreichen und von der Flüssigkeit ausgebremst werden. Relativ zur Größe des Objekts betrachtet, sind die Miniraketen damit schneller als jeder uns bekannter Fisch

Da die Röhren auch eine Schicht Eisen enthalten, kann ihre Bewegungsrichtung bequem durch ein äußeres Magnetfeld ferngesteuert werden.

Für Objekte mit Größen im Mikro-/ und Nanometerbereich wird Wasser zu einer extrem zähflüssigen Substanz. Die Miniaturraketen stellen perfekte Testvehikel dar, um Bewegung, Beschleunigung und Richtungsänderungen von Bakterien und Viren in dieser veränderten Welt verstehen und imitieren zu können. In der Ferne steht die Vision, komplexe Nanomaschinen zu konstruieren und herzustellen, die zum Beispiel in der Lage sind, kleinste Mengen von Medikamenten zu transportieren und gezielt an einem geeigneten Ort abzuliefern.

\* Y. Mei, G. Huang, A. A. Solovev, E. Bermudez Urena, I.Mönch, F. Ding, T. Reindl, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, and O. G. Schmidt: Versatile Approach for Integrative and Functionalized Tubes by Strain Engineering of Nanomembranes on Polymers, Adv. Mater. 2008, Vol. 20, DOI: 10.1002/adma.20080158.

Auf der Webseite des Dresdner Instituts gibt es zwei Filmclips. Sie zeigen, wie die Nanorakete, angetrieben von Sauerstoffblasen. durch Wasser bewegt, frei bzw. im Magnetfeld (www.ifwdresden.de/ publications/ press/minirakete/ minirakete hier die freie Bewegung; Abb.: IFW Dresden).

# Ein Inferface für Spintronic

# Spinübergangsverbindung speichert

arlsruher Wissenschaftler vom KIT und italienische Wissenschaftler vom CNR haben jetzt neue Möglichkeiten für elektronische Speicher gefunden, die auf Spintronik beruhen. Die Spintronik (aus den Worten Spin und Elektronik), manchmal auch Spinelektronik oder Fluxtronik genannt, nutzt das magnetische Moment des Elektrons zur Informationsdarstellung und -verarbeitung und nicht nur dessen Ladung wie die herkömmliche Halbleiterelektonik.

Wie die Wissenschaftler um Mario Ruben vom Karlsruher Institut für Technologie und Massimiliano Cavallini vom National Research Council (CNR) berichten, gelang es ihnen, verlässliche Nanomuster einer Spinübergangsverbindung auf Siliziumoxid-Chips herzustellen. Dies ist ein entscheidender Schritt auf dem Weg zu einer neuen Generation molekularer Speichermedien, bei denen binäre Daten durch das "Umschalten" von Elektronenspins gespeichert werden.

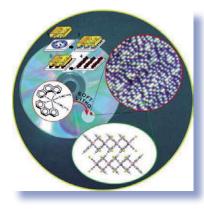
Um größere Informationsdichten zu erzielen, kann man statt auf magnetische Domänen auf Festplatten auf andere schaltbare Stoffeigenschaften umsteigen, beispielsweise den Übergang zwischen zwei Spinzuständen. So können Eisen(II)-Verbindungen in einem hohen und einem niedrigen Spinzustand vorliegen. Das "Umschalten" (Flip) zwischen diesen beiden Zuständen kann durch Temperatur, Druck und elektromagnetische Strahlung ausgelöst werden.

Für einen Datenspeicher werden aber nicht nur zwei unterscheidbare Zustände für 0 und 1 gebraucht, sondern auch eine eindeutige "Adresse" für jede Speicherzelle, die von den optischen Schreib- und Leseeinheiten des Computers identifiziert werden kann. Dafür ist ein "Interface"

notwendig, das die nanoskopischen Spinzustandsübergänge der molekularen Schalteinheiten mit der mikroskaligen Geräteumgebung in Einklang bringt. Dies kann gelingen, wenn die Spinübergangsverbindung in eine hochgeordnete Mikro- und Nanostruktur gebracht werden kann.

Mithilfe spezieller unkonventioneller mikro- und nanolithographischer Methoden gelang es dem Forscherteam, einen neutralen Eisen(II)-Komplex in Form feinster Linien auf einen Siliziumwafer zu "drucken". In einem Selbstorganisationsprozess richten sich die Nanokristalle dabei in einer bevorzugten Orientierung entlang der Linie aus. Außerdem gelang es ihnen, das Muster einer bespielten CD in einen Film der Eisenverbindung zu übertragen. Das beweist zum ersten Mal, dass es möglich ist, mit einer Spinübergangsverbindung lesbare logische Muster zu erzeugen. Das Beschreiben und Auslesen dieser Nanostrukturen unter Raumtemperaturbedingungen für zukünftige Anwendungen ist zurzeit in Bearbeitung.

Schaltbare Nanostreifen: Spinübergangsverbindungen (unten) lassen sich mittels Stempeltechniken als Streifen auf Siliziumwafer drucken. Dabei können sogar die logischen Muster einer bespielten CD auf die Streifenmuster übertragen werden (Bild: Forschungszentrum Karlsruhe).



## Proteine, Gene und Hormone

Schizophrenie ist eine Erkrankung der Nervenzellkommunikation, also der synaptischen Übertragung, die sich in einer veränderten Zusammensetzung der Synapsen manifestiert. Wissenschaftler vom Leibniz-Institut für Neurobiologie in Magdeburg fanden heraus, dass bei schizophrenen Patienten an den Synapsen eine andere Protein-Zusammensetzung vorliegt als bei Gesunden. Eines dieser veränderten Proteine, Prohibitin, scheint am Entstehen der Krankheit ursächlich beteiligt zu sein.

**Die Haarlosigkeit** bei Nackthunden beruht auf einer Mutation des Gens FOXI3 auf Chromosom 17, welches den Haar- und Zahnwuchs steuert. Da auch der Mensch dieses Gen besitzt, könnte die Entdeckung eine Grundlage für eine künftige Therapie von Haarausfall sein, vermuten die Forscher vom Institut für Genetik der Vetsuisse-Fakultät der Universität Bern.

Das Bodenbakterium Agrobakterium kann seine Transfer-DNA (T-DNA) in das Genom von Pflanzen einschleusen, um diese dazu zu bringen, spezielle Nährstoffe herzustellen, die nur Agrobakterien verwenden können. Forscher des Max-Planck-Instituts für Züchtungsforschung in Köln haben nachgewiesen, dass in seltenen Fällen auch einige Gene aus dem Hauptgenom des Agrobakteriums übertragen werden. Dieser Prozess könnte im Rahmen der Evolution zum Austausch genetischen Materials zwischen Bakterien und Pflanzen beigetragen haben.

Die Reifung des Gehirns ungeborener Babys wird durch den Peptid-Botenstoff "survival promoting peptide/ Y-P30" gefördert, der aus dem mütterlichen Blut stammt. Neurowissenschaftler aus Bochum und Magdeburg haben nun die Rezeptoren für Y-P30 gefunden, Pleiotrophin und Syndecane. Der Signal-Rezeptor-Komplex stimuliert die Entwicklung der axonalen Projektionsbahnen und die Verschaltung des Gehirns.

Das Soil-borne Cereal Mosaic Virus (SBCMV) führt andernorts zu erheblichen Ertragsverlusten im Weizenanbau. Das Virus kommt im Boden vor und wird durch den Pilz Polymyxa graminis auf die Pflanzen übertragen. Abhilfe könnten virusresistente Weizensorten schaffen. Wissenschaftler des Julius Kühn-Instituts in Quedlinburg haben einen molekularen Marker entwickelt, mit dem sich das Virusresistenzgen sicher erfassen lässt. Mit Hilfe dieses Markers kann nun die Resistenz in Hochleistungssorten eingelagert werden, die an deutsche Klima- und Bodenverhältnisse angepasst sind, und das noch bevor die Krankheit auf deutschen Feldern großräumig ausbricht.

Das Genom des Fadenwurms Pristionchus pacificus haben Wissenschaftler des Max-Planck-Instituts für Entwicklungsbiologie zusammen mit amerikanischen Kollegen entschlüsselt und damit Einblicke in die Evolution des Parasitismus gewonnen. Pristionchus nutzt Käfer als Unterschlupf und Transportmittel und ernährt sich nach ihrem Tod von den Pilzen und Bakterien, die sich auf dem Kadaver ausbreiten.

## Femtosekunden-Lichtimpulse präzise weiterleiten

# Gechirpte Faserstrukturen vermindern Resonanzen

Forscher des Max-BornInstituts für Nichtlineare
Optik und Kurzzeitspektroskopie (MBI) haben eine
neuartige optische Faser
entwickelt, die mit noch nie
dagewesener Präzision ultrakurze Lichtimpulse weiterleiten kann.
Forscher nennen diese Struktur "gechirpt" und verwenden
für ihre neue Faser die Abkürzung CPCF (chirped photonic
crystal fibre). Der Begriff Chirp
kommt aus dem Englischen und
bedeutet "Zwitschern". In der
Optik wird er immer dann verwendet, wenn innerhalb einer

Die Forscher übertrugen Lichtpulse einer Dauer von 13 fs (1 Femtosekunde = 1 fs = 1 Milliardstel einer Millionstel Sekunde) über eine Länge von einem Meter, wobei sich die Dauer der Impulse nur etwa verdoppelte. Keine andere Fasertechnologie kann das momentan leisten. In den Experimenten der Forscher dehnten andere, ähnlich gebaute Fasern den gleichen Impuls dagegen auf fast 50-fache Dauer aus. In der Optik werden Lichtpulse nämlich durch eine wellenlängenabhängige Brechzahl, der Dispersion, verzerrt.

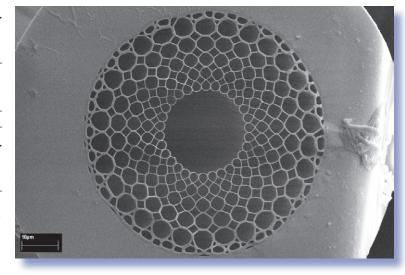
Die Faser aus dem MBI besteht aus vielen einzelnen Glasröhrchen und führt das Licht auf einem Durchmesser, der etwa der Hälfte der Dicke eines menschlichen Haares entspricht. Im Gegensatz zu herkömmlichen optischen Hohlfasern, wo alle Röhrchen gleich groß sind, ändert sich in der neuen Faser der Durchmesser der Röhrchen von außen nach innen (siehe Abbildung). Man kann sich das vorstellen wie Strohhalme, die mit den Seiten aneinander geklebt werden, immer einer neben den nächsten. Fügt man den ersten und den letzten Halm aneinander, entsteht aus diesen Röhrchen selbst wieder ein Rohr. Dasselbe Gebilde stellt man noch einmal her, jetzt aber mit Strohhalmen, die einen geringeren Durchmesser haben. Die MBI-Forscher haben guasi fünf solcher Rohre aus Röhrchen ineinander geschachtelt. Die

tur "gechirpt" und verwenden für ihre neue Faser die Abkürzung CPCF (chirped photonic crystal fibre). Der Begriff Chirp kommt aus dem Englischen und bedeutet "Zwitschern". In der Optik wird er immer dann verwendet, wenn innerhalb einer periodischen Struktur die Periode langsam und systematisch in eine Richtung verändert wird, so wie hier der Durchmesser der Röhrchen. Senden die Forscher nun ultrakurze Lichtimpulse durch die Faser, führt diese besondere Struktur dazu, dass störende Resonanzen der Röhrchen sich über verschiedene Wellenlängen verteilen, dadurch weit weniger störend wirken, als wenn alle Röhrchen den gleichen Durchmesser haben. Hergestellt haben die Faser Wissenschaftler der Universität Saratow in Russland.

Eine spezielle medizinische Anwendung sehen die Forscher in der photodynamischen Therapie. Hier werden in Tumorzellen lichtempfindliche Stoffe angereichert, die bei Bestrahlung toxische Substanzen erzeugen, die den Tumor dann selektiv zerstören. Durch Einsatz ultrakurzer Impulse ließe sich diese Therapie noch nebenwirkunsgärmer gestalten, da eine effiziente Absorption nur im unmittelbaren Fokusbereich erfolgt; unmittelbar darüber- oder darunterliegende Gewebeschichten bleiben praktisch ohne jedwede Wechselwirkung. Bisher fehlte jedoch eine Faser, mit welcher man solche Impulse flexibel und verzerrungsfrei endoskopisch zum Patienten leiten kann. Auch für diagnostische Zwecke in Biologie und Medizin könnte sich die gechirpte Faserstruktur eignen, etwa für die Zweiphotonenmikroskopie, welche eine dreidimensionale Auflösung kleinster biologischer Strukturen bei effektiver Streulichtunterdrückung ermöglicht.

Übrigens: Auch Fledermäuse chirpen mit ihren Ultraschallrufen. Das bedeutet dort, dass sich die Frequenz der Schallimpulse ändert. Die Mäuse erzeugen so mit begrenzter Energie laute Rufe.

Querschnitt einer gechirpten Faser im Rasterelektronenmikroskop (Foto: Institut für Angewandte Photonik e.V.).



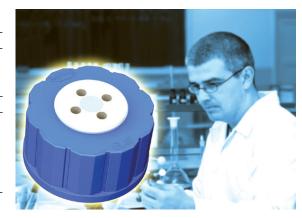
## Omnifit Flaschendeckel senken Laborkosten und erhöhen Laborsicherheit

Bio-Chem Fluidics stellt ein breites Sortimen an Omnifit Flaschendeckeln und Zubehör her, das eine Verflüchtigung schädlicher Chemikalien und Lösungsmitteldämpfe verhindert und so dafür sorgt, dass Lösungsmittel sicher im Labor eingesetzt werden können.

Im Rahmen eines umfassenden Reengineering-Programms konnten die Kosten der Flaschendeckel aus der T-Serie stark reduziert werden. Die Deckel haben einen Innenteil aus PTFE (Polytetrafluoroethen oder Polytetrafluoroethylen), der ein hohes Maß an chemischer Kompatibilität liefert, und verfügen über eine Verdrehschutzkonstruktion, durch die sich der Innenteil des Deckels frei drehen kann. Hierdurch wird verhindert, dass sich Schläuche beim Aufsetzen oder Entfernen des Deckels verdrehen. Es ist außerdem nicht notwendig, vor dem Abschrauben des Deckels die eventuell noch befüllten Schläuche abzuziehen.

Die Deckel lassen sich sehr einfach verwenden und erfordern keine Verbindungsstücke: normale 1/8"-Laborschläuche werden einfach durch Luer-Ports auf der Oberseite des Deckels geschoben. Diese Ports ermöglichen den Anschluss anderer Schlauchgrößen und -typen über eine Reihe von Luer-Adaptern, die separat erhältlich sind. Ebenfalls erhältlich sind optionale integrierte Rückschlagventile, die beim Absaugen der Flüssigkeit aus der Flasche für einen Druckausgleich sorgen sowie Filter, die zur Schutz gegen Kontaminierung durch Partikel dienen.

Bio-Chem Fluidics ist ein Unternehmen der Halma-Gruppe (www.halma. com) und gehört zu den weltweit führenden Herstellern inerter Fluid-Handling-Miniaturkomponenten. Das Unternehmen bietet unter seinen Marken Bio-Chem Valve und Omnifit komplette Fluid-Systemlösungen für eine Reihe von Industrien wie analytische Chemie, klinische Diagnose und medi-



zinische Geräteherstellung sowie ein großes Laborprogramm für die Forschung an.

msscientific Chromatographie-Handel
GmbH
10961 Berlin
Tel 030 6270 6087
Fax 030 6270 6089
www.msscientific.de

# Phenom – Hochauflösende Mikroskopie / Preissenkung Elementlampen

Das Angebot an hochauflösenden bildgebenden Verfahren ist begrenzt. Elektronenmikroskope erlauben Abbildungen der Objektmorphologie im Submikrometerbis Nanometermaßstab, erfordern jedoch hohe Investitionen und geschultes Personal. Optische Mikroskope sind erschwinglich, weit verbreitet und erzielen schnell zuverlässige Ergebnisse, arbeiten aber nur bis in den Mikrometerbereich mit Einschränkungen bei Schärfentiefe und Kontrast. Phenom schließt diese Lücke nun erstmalig und bietet das Beste aus beiden Welten: Die perfekte, komplett integrierte Kombination licht- und elektronenoptischer Technologien in einem leicht bedienbaren Mikroskop.

Phenom bietet: Kompakte Bauform; Vergrößerung 20 – 20.000fach; Abbildung im Millimeter- bis hin zum Nanometerbereich; intuitive Bedienung über Touchscreen; hohe Arbeitseffizienz; Probenwechsel in weniger als 30 Sekunden; geringe Betriebskosten. Phenom empfiehlt sich daher für unterschiedlichste Aufgaben in Forschung und Entwicklung sowie für Prozess- und Qualitätskontrolle.

L.O.T-Oriel GmbH & Co. KG
64293 Darmstadt
Dr. Schlütter (Phenom)
Tel 06151 8806 44
Fax 06151 8806 64
e-Mail schluetter@lot-oriel.de
Birgit Reich (Elementlampen),
Tel 06151 8806 65
e-Mail reich@lot-oriel.de
www.LOT-Oriel.com/de

LOT-Oriel hat die Preise für die meisten Einzel- und Mehrelementlampen gesenkt. Das Programm umfasst 70 Einelementlampen und eine Vielzahl an Mehrelementkombinationen von zwei bis sieben Elementen. Sie sind im Standarddurchmesser 37 mm als auch in 50 mm speziell für die Geräte von Perkin-Elmer erhältlich. Für die AA-Spektrometer von Perkin-Elmer, Thermo und Varian sind auch kodierte Versionen lieferbar.





# Olympus stellt neu überarbeitete Software für Imaging-Systeme vor



Olympus hat seine cell\*-Bildbearbeitungsprogramme neu überarbeitet. Die Programme cell^D, cell^F und cell^P basieren auf den Einstiegslösungen cell^A sowie cell^B und empfehlen sich für moderne Imaging-Anwendungen im Life-Science-Bereich.

cell^D, ein zuverlässiges Imagingund Dokumentationssystem für Life-Science-Mikroskopie, bildet zusammen mit Digitalkamera und Mikroskop ein System für die Bildaufnahme, Archivierung und Dokumentation. Bilder mit unendlicher Schärfentiefe können über die erweiterte Fokusfunktion entweder manuell oder via motorisierten z-Trieb erstellt werden. cell^D steuert die angeschlossene Hardware automatisch. Zudem beinhaltet die Software Bildaufzeichnungs-, -verarbeitungsund Messfunktionen. Eine strukturierte Datenbank und ein Berichterstellungstool ergänzen das System.

Die Software cell^F ist mit denselben Eigenschaften ausgestattet wie das cell^D System und verfügt darüber hinaus über Funktionen für das Fluoreszenz-Imaging. Sie wurde für automatisierte Prozesse und multidimensionale Bearbeitungen von Fluoreszenzbildern entwickelt. cell^F ist flexibel und passt sich den Anforderungen der Forscher hinsichtlich Aufnahme, Verarbeitung, Darstellung und Dokumentation von Fluoreszenzbildern an. Über im System enthaltene, hochentwickelte Algorithmen für Spectral Unmixing lässt sich die spektrale Auflösung von Fluoreszenzbildern erzielen, sodass mehrere GFP-Varianten, beispielsweise GFP und YFP, in derselben Fluoreszenzuntersuchung eingesetzt werden können. Zudem erleichtern vordefinierte Positionsmasken die Darstellungen von Ergebnissen in Multiwell-Platten.

Aufbauend auf cell $^F$  ist cell $^P$  die Lösung für anspruchsvolle Bilderstellungsprozesse im Life-Science-Bereich. Komplexe Analysen von Mehrkanalfluoreszenzbildern, wie  $\Delta$ F/F- und ratio-

metrische Messungen sowie kinetische Auswertungen, können automatisch ausgeführt werden. Das cell^P-Paket unterstützt auch Zeitreihenaufnahmen, Deblurring-Algorithmen und erweiterte Visualisierungsfunktionen. Und dank der Programmiersprache Imaging C lässt sich cell^P für effiziente Arbeitsabläufe im Labor in andere Software-Plattformen integrieren.

Eine Reihe von Add-ons, wie zum Beispiel FRET-Analyse, trackIT!, 3D-Rekonstruktion und TIRFM, können eingesetzt werden, um die Funktionalität dieser Softwarepakete zu erweitern. Wenn sich die Anforderungen ändern, lassen sich die Systeme mit weiteren Elementen der Olympus cell\*-Familie aufrüsten. Alle drei Softwarelösungen die Fluoreszenz-Beunterstützen leuchtungsmodule EXFO X-Cite und coolLED preciseExcite. Überdies unterstützen die cell^F- und cell^P-Pakete das strukturierte Beleuchtungssystem OPTIGRID M, das konfokales Imaging ohne Laser ermöglicht.

> Olympus Deutschland GmbH 20097 Hamburg Tel 040 2 37 73 4612 Fax 040 23 08 17 www.olympus.de

# Updates für die Mikroskopie-Kameras von Olympus

Olympus hat sein Angebot an Kameras für die digitale Mikroskopie einem umfassenden Update bezüglich Leistungsmerkmalen und der Bezeichnung unterzogen. Damit findet der Anwender jetzt schneller das für ihn geeignete Modell.



Alle Modelle verfügen jetzt über das Olympus True Colour (OTC) System. Es gewährleistet die farbtreue und exakte Wiedergabe der Farben einer Probe. Integrierte Referenzprofile (International Colour Consortium [ICC]) steuern das Verhältnis zwischen den Farben, während der Aufnahme, der Darstellung und der Speicherung.

Jeder Buchstabe und jede Ziffer der Modellbezeichnung steht nun für wesentliche Merkmale des Produkts. Der erste Buchstabe weist auf den Typ der Kamera hin: Das "X" steht für die "eXellence"-Kameras, die Spitzenmodelle von Olympus. Sie sind peltiergekühlt, erzeugen dadurch weniger Hintergrundrauschen und empfehlen sich für Langzeitbeobachtungen, Aufnahmen bei geringer Signalstärke, sowie High-Speed-Fluoreszenz-Imaging von lebenden Zellen. Die Ultra-Se-

rie ("U") eignet sich für Anwendungen, bei denen eine Kühlung nicht erforderlich ist, etwa im Hellfeld. Die kosteneffizienten Standard-Kameras ("S") schließlich eignen sich für Routineaufgaben.

Der zweite Buchstabe gibt an, ob die Kamera mit einem Farb- (C) oder einem Monochrom-Sensor (M) ausgestattet ist. An dritter Stelle folgt ein Hinweis zur Anzahl der Megapixel. "1" steht für ein 1,4-Megapixel-CCD. "3" wiederum für einen 3,3-Megapixel-Sensor. Die letzte Position im Namen schließlich ist für zukünftige Modell-Updates reserviert.

Olympus Deutschland GmbH 20097 Hamburg Tel 040 2 37 73 4612 Fax 040 23 08 17 www.olympus.de

# **Bezugsquellenverzeichnis**

#### ANALYSEN

Analytische Laboratorien Prof. Dr. H. Malissa u. G. Reuter GmbH Postfach 1106, D-51779 LINDLAR Tel. 02266 4745-0, Fax 02266 4745-19

#### Ilse Beetz

Mikroanalytisches Laboratorium Postfach 1164, D-96301 Kronach Industriestr. 10, D-96317 Kronach Tel. 09261 2426. Fax 09261 92376

#### **A**RBEITSSCHUTZARTIKEL



Roth GmbH + Co. KG Postfach 10 01 21 D-76231 Karlsruhe Tel. 0721 56060

#### CHEMIKALIEN



Roth GmbH + Co. KG Postfach 10 01 21 D-76231 Karlsruhe Tel. 0721 56060

**GERBU** Biotechnik GmbH Am Kirchwald 6, D-69251 Gaiberg Tel. 06223 9513 0, Fax: 06223 9513 19 www.gerbu.de, E-mail: gerbu@t-online.de

#### **D**EUTERIUMLAMPEN



6151/8806-0 Fax 06151/896667 www.LOT-Oriel.com

## DICHTUNGSSCHEIBEN AUS GUMMI MIT AUFVULKANISIERTER PTFE-FOLIE

GUMMI WÖHLEKE GmbH Siemensstr. 25, D-31135 Hildesheim Teletex 5 121 845 GUMWOE Tel. 05121 7825-0

#### FTIR-SPEKTROMETER-ZUBEHÖR



Tax 0 61 51/88 06 - 0 Fax 0 61 51/89 66 67 www.LOT-Oriel.com

#### **G**EFRIERTROCKNER

Zirbus technology D-37539 Bad Grund Tel. 05327 8380-0, Fax 05327 8380-80 Internet: http://www.zirbus.de

#### **G**EFRIERTROCKNUNGSANLAGEN



Martin Christ GmbH Postfach 1713 D-37507 Osterode/Harz Tel. 05522 5007-0

Fax 05522 5007-12

#### **H**OHLKATHODENLAMPEN



61 51/88 06 - 0 Fax 0 61 51/89 66 67 www.LOT-Oriel.com

KÜHL- UND TIEFKÜHLGERÄTE



Föhrenstr. 12 D-78532 Tuttlingen Tel. 07461 705-0, Fax 07461 705-125 www.hettichlab.com info@hettichlab.com

#### KÜVETTEN

Hellma GmbH & Co. KG Postfach 1163 D-79371 Müllheim Tel. 07631 182-0 Fax 07631 135-46 www.hellma-worldwide.com aus Glas, Spezialgläser, Quarzgläser

#### LABORCHEMIKALIEN



Roth GmbH + Co. KG Postfach 10 01 21 D-76231 Karlsruhe Tel. 0721 56060

#### LABOREINRICHTUNGEN



Köttermann GmbH & Co KG Tel. 05147 976-0 Fax 05147 976-844 www.koettermann.de, svstemlabor@koettermann.de

#### LABOREINRICHTUNGEN

Wesemann GmbH & Co. KG Postfach 1461, D-28848 Syke Tel. 04242 594-0, Fax 04242 594-222 http://www.wesemann.com

#### LABORHILFSMITTEL



Roth GmbH + Co. KG Postfach 10 01 21 D-76231 Karlsruhe Tel. 0721 56060

# LABOR-SCHLÄUCHE UND -STOPFEN AUS GUMMI

GUMMI WÖHLEKE GmbH Siemensstr. 25, D-31135 Hildesheim TeleTex 5121845 GUMWOE Tel. 05121 7825-0

> LABORZENTRIFUGEN, KÜHLZENTRIFUGEN



Föhrenstr. 12 D-78532 Tuttlingen Tel. 07461 705-0, Fax 07461 705-125 www.hettichlab.com info@hettichlab.com



Sigma Laborzentrifugen GmbH Postfach 1713 D-37507 Osterode/Harz Tel. 05522 5007-0 Fax 05522 5007-12

#### LEITFÄHIGKEITS-MESSGERÄTE



HANNA Instruments Deutschland GmbH Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6 D-77694 Kehl am Rhein Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

#### **M**IKROSKOPE



Labor- und Routine-Mikroskope Stereolupen und Stereomikroskope

Helmut Hund GmbH Postfach 1669 · 35526 Wetzlar Telefon: (0 64 41) 20 04-0 Telefax: (0 64 41) 20 04-44

# OLYMPUS OPTICAL CO. (EUROPA) GMBH

Produktgruppe Mikroskope Wendenstr. 14-18 D-20097 Hamburg Tel. 040 237730 Fax 040 230817

email: microscopy@olympus-europa.com

Große
Anzeigen zu
teuer? Hier
kostet ein
Eintrag nur
6 Euro pro
Zeile, ein
Millimeter
pro Spalte
3 Euro!

# **Bezugsquellenverzeichnis**

#### **OPTISCHE TAUCHSONDEN**

Hellma GmbH & Co. KG Postfach 1163 D-79371 Müllheim Tel. 07631 182-0 Fax 07631 135-46 www.hellma-worldwide.com aus Glas, Spezialgläser, Quarzgläser

#### **PARTIKELANALYSE**



#### PH-Messgeräte



**HANNA Instruments** Deutschland GmbH Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6 D-77694 Kehl am Rhein Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

#### REINIUGUNGSMITTEL FÜR LABORGLAS



#### SAUERSTOFF-MESSGERÄTE



HANNA Instruments Deutschland GmbH Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6 D-77694 Kehl am Rhein Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

#### **S**TERILISATOREN

Zirbus technology D-37539 Bad Grund Tel. 05327 8380-0, Fax 05327 838080 Internet: http://www.zirbus.de

#### Temperatur-Messgeräte

Amarell GmbH & Co KG



D-97889 Kreuzwertheim Postfach 1280 Tel. 09342 9283-0 PRECISION Fax 99342 39860

#### TEMPERATUR-MESSGERÄTE



HANNA Instruments Deutschland GmbH Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6 D-77694 Kehl am Rhein Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

#### THERMOMETER

Amarell GmbH & Co KG



**Große Anzeigen zu teuer?** 

Hier kostet ein Eintrag nur

6 Euro pro Zeile,

ein Millimeter pro Spalte

3 Euro!

D-97889 Kreuzwertheim Postfach 1280 Tel. 09342 9283-0 PRECISION Fax 99342 39860

#### **V**AKUUMKONZENTRATOREN

Zirbus technology D-37539 Bad Grund Tel. 05327 8380-0, Fax 05327 838080 Internet: http://www.zirbus.de

400

Große

Anzeigen zu

teuer? Hier

kostet ein

Eintrag nur

6 Euro pro Zeile, ein

**Millimeter** pro Spalte

3 Euro!

#### Fortsetzung von Umschlagseite 2

Reaktionen unter Druck

Für die Füllung der Bomben gelten grundsätzlich die gleichen Überlegungen wie bei den Schießrohren. Während man aber bei den Bombenrohren aus Glas alle Reaktionspartner von vorneherein einschließen muß, kann man bei den Stahlbomben gasförmige Reaktionskomponenten durch ein sogen. Nachpressen laufend der Reaktion zuführen.

#### Hochdrucköfen

Technische Druckreaktionen werden in dickwandigen Stahlröhren ausgeführt, die über eingeschliffene Linsen verbunden und mit kräftigen Flanschen aufeinandergepreßt sind (Abb. 1, S. 21). Ein Hochdruckverfahren ist nur als kontinuierlicher Prozeß wirtschaftlich, deshalb werden die Ausgangsmaterialien laufend zugepumpt (Zulauf) und das Reaktionsgemisch über Entspannungsventile kontinuierlich abgelassen (Austrag). Nach Abtrennung des erwünschten Endproduktes gelangen evtl. vorhandene Ausgangs- und Zwischenprodukte wieder in den Kreisprozeß.

Die Geschichte der technischen Hochdrucksynthese ist relativ jung. Sie begann mit der Entwicklung der Synthese von Ammoniak aus Luftstickstoff und Wasserstoff (Haber-Bosch-Verfahren, 1909 bis 1913). Erhebliche Schwierigkeiten stellten sich in den Weg. Kein Material hielt den hohen Anforderungen (400 bis 500° C bei 200 bis 300 atü) stand. Zahlreiche Explosionen und Brände bei den technischen Versuchen waren die Folge. Erst nach langwierigen und kostspieligen Versuchen gelang es, diese Schwierigkeiten zu überwinden. Nach der erfolgreichen Lösung des Ammoniakverfahrens war der Weg frei für zahlreiche andere Hochdrucksynthesen. Es sei hier nur erinnert an die Hydrierung von Kohle, Teer und Erdölprodukten zu synthetischen Treibstoffen (Bergius-Verfahren 1913), an die Hydrierung von Kohlenmonoxyd unter 250 at<br/>ü Wasserstoff bei 360° C zu Methanol, an das Fischer-Tropsch-Verfahren (Benzinsynthese aus CO und  $H_0$ ), an die Umsetzung von Kohlenmonoxyd mit Alkoholen, Olefinen und Acetylen (Carbonylierungen) und vor allem an die Umsetzungen von Acetylen unter Druck (Reppe-Chemie).

Hierbei traten neue große Schwierigkeiten auf, da das Acetylen unter Druck explosiv ist. Nach der Entwicklung besonderer Apparaturen und Schutzmaßnahmen konnten seit 1928, vor allem in der BASF, 4 große Acetylenarbeitsgebiete entwickelt werden2).

1. Die Vinylierung. Darunter versteht man eine Anlagerung an das Acetylen unter Bildung von Vinyl-derivaten nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{CH}\!\!\equiv\!\!\mathrm{CH} & \to & \mathrm{CH}_2\!\!=\!\!\mathrm{CH}\!\!-\!\!\mathrm{X} \\ + & & \mathrm{Vinyl\text{-}derivat} \end{array}$$

Bei der Anlagerung von Alkoholen oder Phenolen (X = OR) erhält man die Vinyl-äther (CH<sub>2</sub> = CH—OR). Bei der Umsetzung mit Säuren (X = OOCR) <sup>2</sup>) W. Reppe: Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenmonoxydes.

die Vinyl-ester (CH2 = CH-OOCR), und mit Aminen (X = NR2) die Vinylamine  $(CH_2 = CH - NR_2)$ .

Die Vinylderivate sind gesuchte Ausgangsmaterialien (Monomere) für ver-

schiedene Kunststoffe (Polymerisate).

2. Die Carbonylierung von Acetylen ist ebenfalls eine Anlagerungsreaktion, die mit der Vinylierung eine große Ähnlichkeit besitzt, wenn man die Reaktionsteilnehmer — Kohlenmonoxyd und Wasser — als Ausgangsmaterialien der Ameisensäure (H-OOCH) betrachtet.

$$\mathrm{CH}{=}\mathrm{CH} + \mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \, \rightarrow \, \mathrm{CH_2}{=}\mathrm{CH}{-}\mathrm{COOH}$$

Aus Acetylen, Kohlenmonoxyd und Wasser erhält man unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren die Acrylsäure, ein vielverwendetes Ausgangsmaterial für Kunststoffe.

3. Die Äthinylierung. Darunter versteht man eine Substitutionsreaktion des Acetylens, wie sie beispielsweise bei der Synthese des Butindiol-1,4 großtechnisch ausgeführt wird.

$$\begin{array}{c} H_2C=0+CH\equiv\!CH+0\!=\!CH_2 \,\longrightarrow\, H_2C\!-\!C\!\equiv\!C\!-\!CH_2 \\ \mid \quad \quad \cup \\ OH \quad \quad OH \end{array}$$

4. Cyclisierung des Acetylens. Bei Verwendung bestimmter Katalysatoren schloß sich das Acetylen zu ringförmigen Molekeln zusammen; aus 4 Acetylenmolekeln entstand das Cyclo-octatetraen (COT),

das als Ausgangsmaterial für viele tausend Derivate diente. Sie wurden von W. Reppe und seinen Mitarbeitern synthetisiert und zu einer "Achtringchemie"

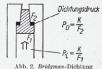
Auch viele wichtige Kunststoffe werden über Hochdruckverfahren gewonnen, wie zum Beispiel Poly-äthylen, -butylen, -propylen, -butadien und andere.

#### $H\"{o}ch st druck apparaturen$

Bei der Steigerung der Drucke über 10 000 atü blähen sich die röhrenförmigen Autoklaven aus Vollmaterial wie ein Gummirohr auf und zerbersten. Auch bei einer ideal unendlich großen Wandstärke würde das Rohr von innen her schicht-weise aufreißen, da es nur auf die Belastungsgrenze des Innenrohres ankommt. Diese Grenze konnte man durch einen Gegendruck von außen auf 20 000 atü verschieben. Derartige Autoklaven bestehen aus bandgewickelten Röhren, wobei das innerste Band unter einem Außendruck von 5 000 bis 10 000 atü steht,

Reaktionen unter Druck

bedingt durch die schraubenförmige Wicklung. Bei höheren Außendrucken bricht das innerste Rohr bei der Herstellung. Jahrzehntelang war aus diesem Grund der Druckbereich auf etwa 20 000 atü begrenzt. Derartige Autoklaven können nicht mehr durch Deckel, die unter einer äußeren Anpreßkraft stehen, abgedichtet werden. Es eignen sich nur die



sogenannten Brigdman-Dichtungen (Abb. 2), die sich durch den Innendruck (P<sub>1</sub>) festziehen. Zur Druckerzeugung über 5000 atü verwendet man hydraulische Pressen (Druckübersetzer). Ein Niederdruck-Kolben mit der Fläche F<sub>1</sub> wird beispielsweise mit 1000 atü belastet. Bei einem Übersetzungsverhältnis 1:20 =  $F_1/20$ ) herrschen im Hochdruckzylinder 20 000 atü ( $\check{P}_1 \cdot F_1 = P_2 \cdot F_2$ ). Leg =  $r_1(s)$  herbeitet in Hoendetzeylmar einen Autoklaven entwickeln, mit dem man Innendrucke bis zu 150 000 atti erreichte. Er umgab den Höchstdruckzylinder mit einem zweiten, so daß die innerste Apparatur bei wachsendem Innendruck durch einen steigenden Außendruck gefestigt wurde (Abb. 3). Man erreichte, daß in der Innenapparatur ein Reaktionsraum von allerdings nur 0,01 ccm unter 150 000 atü stand. Als Wandmaterial eigneten sich besonders Mischcarbide von Wolfram, Titan und Tantal ("Carboloy"). Drucke bis zu 400 000 bis 500 000 atü werden erreicht, wenn man statt der Innenapparatur, bestehend aus Zylinder und Kolben, 2 Carboloyblöcke aufeinanderpreßt.

Die Druck- und Temperaturmessungen wurden elektrisch vorgenommen. Für gewisse Bereiche kann man auch mechanische Piezometer und Schmelzpunktsapparate heranziehen.

#### Höchstdruck- und Hochtemperatur-Reaktionen

Die ersten Versuche bei höheren Temperaturen und Drucken wurden zu-

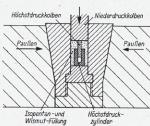


Abb. 3. Höchstdruckautoklav nach Bridgman

nächst so ausgeführt, daß man die Probe außerhalb der Apparatur stark erhitzte. Später baute man Thermitsatz in die innerste Druckkammer, den man nach Erreichen des gewünschten Druckes zündete. Dauerheizungen erzielte man schließlich auf elektrischem Wege. Die General Electric Co. baute für die Diamantsynthese eine Höchstdruck - Hochtemperatur - Apparatur, mit der es möglich war, stundenlang unter 30 000 bis 100 000 atü und 2500 bis 2800 °C zu arbeiten. Damit

25 Reaktionen unter Druck gelang es tatsächlich, aus Graphit Diamanten herzustellen (Abb. 4). Auch in Schweden hat die ASEA (All-2,46Å

gemeine Schwedische Elektrizitätsgesellschaft) bei 70 000 atü und 3000° K über 40 Diamanten in Sandkorngröße

hergestellt. Neben der Diamantsynthese gelang die Herstellung von künstlichen Glimmer blättchen für die Elektroindustrie. Daraus ergibt sich schon die wirtschaftliche Bedeutung der Höchstdruck-Reaktionen. Das Graphitgitter des Bornitrids konnte man bei Temperaturen über 1350°C und 62 000 atü in das Diamantgitter des Borazons (Abb. 4) überführen. Die Härte des Borazons entspricht der des Diamanten, jedoch verbrennt es an der Luft erst bei Temperaturen über 2000° C, der Diamant bereits bei 900° C.

Eine Quarz-modifikation extrem hoher Dichte — Coesit genannt — konnte aus Natrium-silicat und Ammonphosphat bei 35 000 atü und 760° C hergestellt werden, ebenso verschiedene Glieder der Granatgruppe (Edelsteine).

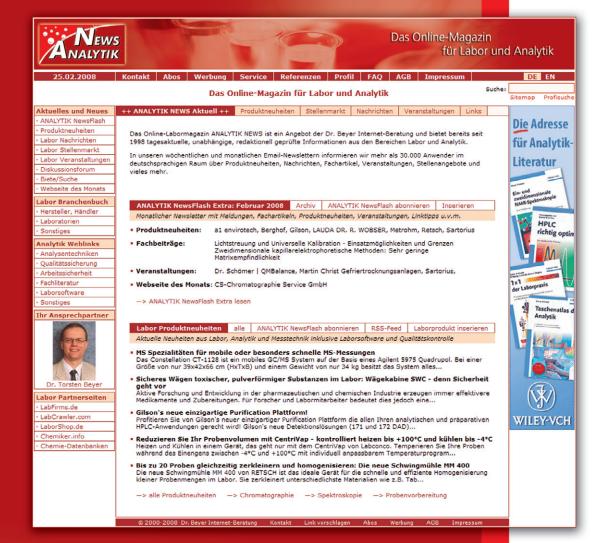
Materialien mit hoher Dichte bedingen in der Regel größere Härte und damit erhöhte Verschleißfestigkeit. Neben der technischen Bedeutung sei auch noch auf die wissenschaftliche hingewiesen. Zum ersten Male konnten Experimente im Labor unter geophysikalischen Bedingungen ausgeführt werden, die sich bis-her nur in tieferen Erd- und Magma-Zonen (in 100 bis 1000 km Tiefe) abspielten. Man konnte nicht nur die Kristallstrukturen ändern (z. B. Graphit zu Dia-

mant; Bornitrid zu Borazon; weißen Phosphor zu schwarzem Phosphor usw.) sondern auch die Atomstrukturen. Dabei wurden Elektronen in innere Schaler sondern auch die Adomschatten. Zabet witten Elektronen in imter Schalber gedrückt; die Folge sind größere Dichte, d. h. Volumenverkleinerungen. Be Eisen, Cäsium und anderen Elementen erhielt man neue metastabile Modifika tionen mit besonderen Eigenschaften.

Auch die Deformation der Molekelstruktur von Gasen, wie zum Beispiel die von Wasserstoff, Helium und Stickstoff, gelang. Man stellte höhere Dichten fest als sich für den absoluten Nullpunkt errechnen ließen. Auf die vielen wissen schaftlich interessanten Meßwerte unter diesen Höchstdrucken sei nur hinge wiesen. Gemessen wurde unter anderem die Druckabhängigkeit der Molwärme die für die Berechnung von chemischen Gleichgewichten wichtig ist; die Druck abhängigkeit der Viscosität, die für die Schmierung von Motoren wesentlich ist. Man konnte die Reibungsverluste insbesondere der hochbelasteten Ma schinen mindern. Gemessen wurden schließlich die Druckabhängigkeit der Schmelz- und Umwandlungskurven, die Druckabhängigkeit der Kompressibilität und vieles andere mehr.



# Das Online-Labormagazin



# Was Sie bei uns finden



- Produktneuheiten
- Stellenmarkt
- · Nachrichten und Fachbeiträge
- $\cdot$  Veranstaltungskalender
- Diskussionsforum und Pinwand
- · Laborbranchenbuch "LabFirms"
- · Linksammlung und Suchmaschine

www.analytik-news.de