

Internationales Jahr des Periodensystems

Mein Lieblingselement: Quecksilber

Quecksilber ist böse. Extrapoliert man die seit Jahrzehnten laufenden politischen Entwicklungen einige Jahre in die Zukunft, wird es wohl das erste Element sein, das verboten wird. Denn Quecksilber ist der Inbegriff des Giftigen, der Umweltzerstörung, der industriellen Verseuchung ganzer Landstriche. Keiner mag Quecksilber. Das war aber nicht immer so.

Goldmacher, Wunderheiler, Alchemisten – jeder, der nach unermesslichem Reichtum, der ewigen Jugend oder der reinen Erkenntnis strebte, kannte Quecksilber als prima materia zur Erlangung des Steins der Weisen. Quecksilber wurde gleichermaßen vergöttert und verteufelt.

Hydrargyrum, Argentum vivum, Aqua permanens

Quecksilber ist seit prähistorischer Zeit bekannt. Die Überprägung der Benennung als „ewiges Wasser“ oder „schnelles Silber“ durch die al-

legorische Zuschreibung zum Gott des Handels, zum Mittler zwischen den Welten, dem römischen Gott Mercurius und seinem griechischen Analogon Hermes, erfolgte allerdings erst relativ spät. Das illustrieren Bauwerke: Im Arabien vor dem Jahr 600 zierten zu Repräsentationszwecken große gemauerten Becken die Paläste, die mit flüssigem Quecksilber gefüllt waren. Darauf konnte man im Mondschein auf Kissen treiben.^{1,2)} Die moderne Version dieser Becken findet sich zum Beispiel in den arabischen Palästen Spaniens, etwa dem Alcazar in Sevilla von 1364: Hier steht eine Götterstatue des Mercuri-

us im Zentrum, und gefüllt ist es mit Wasser.

Mehrere Quecksilberverbindungen sind seit langer Zeit bekannt und in der Anwendung.^{2,3)} Zinnober dient seit prähistorischer Zeit als kräftiges Rotpigment; auch Griechen und Römer schätzten es. Die Reaktion von Quecksilber mit Schwefel zum schwarzen Quecksilbersulfid, dessen Umwandlung in das rote Zinnober und schließlich dessen Zersetzung zurück in Quecksilber war bereits den Priestern im antiken Ägypten bekannt. Dieser Wiederauferstehungsprozess war ein magisches Symbol im Osiris-Kult⁴⁾ und wurde zur Basis aller alchemistischer Transmutationen.

Die Reaktionsführung ist in mehreren alchemistischen Werken außerordentlich detailliert beschrieben, nur ist jeder Schritt derart allegorisch aufgeladen – etwa „das Erscheinen der jungen Königin, angekündigt durch den Pfauenschweif“, womit die perlmuttartig schillernden dünnen ersten Schichten beschrieben werden, die zu Beginn der Sublimation des roten HgS erscheinen –,^{5,6)} dass die Texte gewollt unverständlich erscheinen. Nur dem Eingeweihten war klar, welche Prozesse beschrieben wurden.^{3,4)}

HgCl₂ wurde für verschiedene Zwecke im mittelalterlichen Venedig in großem Maßstab hergestellt, etwa für Gerberei und die ersten



ZWEI FRAGEN AN DEN AUTOR: Constantin Hoch

Wie wurde Hg Ihr Lieblingselement?
Erstmals drückte mir mein Hausarzt das Element in die Hand, während er mir einen halben Liter Blut abnahm. Ich war elf, und er lachte, als ich das Döschen aufgrund des Gewichts beinahe fallen ließ – er hatte es mir in die Hand gegeben, in deren Arm die Nadel steckte. Später, als ich schon mit Amalgamen arbeitete, habe ich einen Tropfen Hg fotografiert. Auf dem Bild war nicht nur der zu sehen, sondern aufgrund seiner perfekten Reflektivität auch die Kamera, die Lampe, ich, das gesamte Labor und

die Bäume draußen. Da hat mich das Quecksilber endgültig erwischt.

Wie viel haben Sie heute noch mit Hg zu tun?

Wir stellen Amalgame her, haben einen geschlossenen Hg-Kreislauf entwickelt, und viele Leute schenken uns ihr Quecksilber. Hg-Destille und Amalgam-Elektrolyse-Apparatur gehören in unserem Labor zum ständigen Bild.

Constantin Hoch, Privatdozent an der Ludwig-Maximilians-Universität München, forscht mittlerweile auch an kationischen Hg-Spezies, Seinen Doktoranden und ihm geht es weiterhin fabelhaft – ihre Unterschriften sind kein bisschen zittrig.

pharmakologischen Präparate, aber auch als Gift.⁷⁾

Von der Medizin zur Umweltkatastrophe

Der Imagewandel des Quecksilbers begann nach dem zweiten Weltkrieg in Japan. Die Firma Chisso im japanischen Minamata stellte seit 1932 aus Ethen und Sauerstoff Acetaldehyd her, als Katalysator diente Quecksilbersulfat. Bei dem Prozess entstanden Methylquecksilberverbindungen, die das Unternehmen mit dem Abwasser in die Bucht von Minamata einleitete. Dort akkumulierte es sich in der Nahrungskette, und die Anwohner, zum größten Teil Fischer, nahmen jahrelang unnatürlich große Mengen Quecksilber mit der Nahrung auf.

Zu Beginn der Fünfzigerjahre berichtete man über Fischsterben, Katzensterben und ähnliche Phänomene. Am 21. April 1956 wurde der erste Fall einer Patientin registriert, die mit Symptomen ins örtliche Krankenhaus eingeliefert wurde, die man heute sofort einer chronischen Quecksilbervergiftung zuordnen würde.⁸⁾

Ende des Jahres 1956 war klar, dass es sich bei den in rascher Folge gehäuft auftretenden Fällen tatsächlich um Quecksilbervergiftungen handelte (Hunter-Russell-Syndrom).⁹⁾ Schnell stand Chisso als Verursacher unter Verdacht, doch Wirtschaft und Politik gelang es lange, den Skandal zu vertuschen, um der raschen wirtschaftlichen Entwicklung nach dem Krieg nicht zu schaden. Schließlich erließ die japanische Regierung im Jahr 1967 das Gesetz zur Überwachung der Umweltverschmutzung;¹⁰⁾ am 27. September 1968 erkannte die japanische Regierung in einer offiziellen Stellungnahme den Zusammenhang zwischen den Abwässern des Chemiewerks und den Quecksilbervergiftungen an. Während dieser Katastrophe kamen etwa 3000 Menschen zu Tode, zirka

13000 wurden wegen chronischer Quecksilbervergiftung behandelt.

W. Eugene Smiths Fotografien der Patienten und Pfleger trugen zur weltweiten Rezeption dieser ersten großen Umweltkatastrophe bei (Abbildung unten).

Natürliches Vorkommen und Herstellung

Quecksilber tritt in der Natur sowohl gediegen auf als auch in Form des Sulfids, Zinnober. Weitere Minerale, in denen das Element vorkommt, sind selten und für die Herstellung des Metalls unbedeutend, etwa Schachnerit $Hg_{1-x}Ag_{1+x}$ oder Corderoit $Hg_3S_2Cl_2$.

Trotz seiner geringen natürlichen Häufigkeit ist Quecksilber recht einfach zu fördern, da es klassische Erzlagerstätten mit lokal hoher Konzentration bildet. Das wichtigste Vorkommen war für über zweitausend Jahre die seit 2003 aufgegebenene und mittlerweile als Besucherbergwerk genutzte Lagerstätte Almadén in Zentralspanien. Schätzungsweise stammt rund ein Drittel des weltweiten Quecksilbers aus diesem Bergwerk. Quecksilber wird mittels Röstreduktion aus Zinnober hergestellt (Abbildung S. 56).

Die Reinigung von Quecksilber ist einfach; Gold ist die einzige Verunreinigung, die Probleme macht. Zunächst wird Quecksilber durch ein Faltenfilter, in das man mit ei-

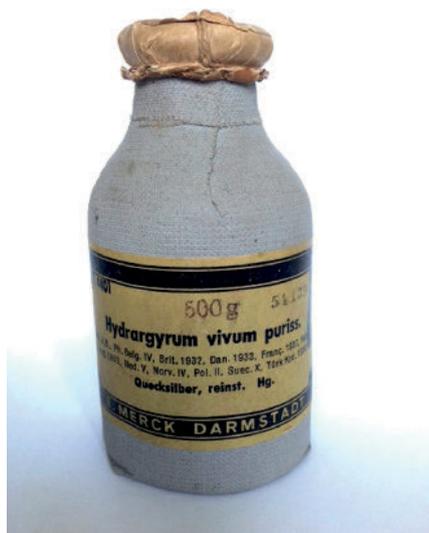
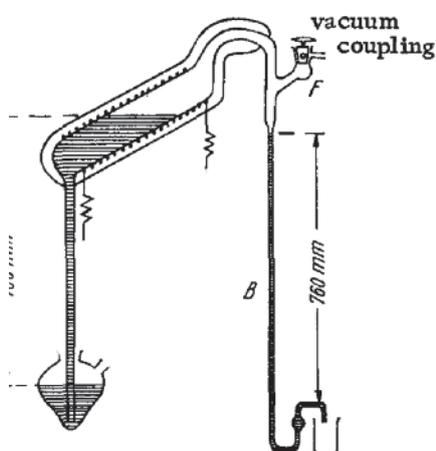


Der Imagewandel des Quecksilbers. Oben: *Hermes Trismegistos*, der große Herrscher der Welt und des Geistes, Allegorie des Quecksilbers (Fußbodenmosaik im Dom zu Siena). Er wird hier von einem Herrscher und einem Weisen verehrt. Rechts: Schäden durch Hg zeigt *Tomoko Uemura in her bath* von W. Eugene Smith, 1971.





Die überwölbtte Kammer A. Das Eingangsloch B. Die Fenster C. Die Feuerlöcher der Öfen D. Ein Ofen, wie er in der Kammer steht E. Die Vögel F.



Oben: Herstellung von Quecksilber durch Rösten von Zinnober nach Georgius Agricola.¹¹⁾
Mitte: Apparatur zur kontinuierlichen Destillation von Quecksilber.¹²⁾
Unten: Dickwandige Tonflasche mit bruchsicherem Textilgewebe ummantelt, geeignet für die Aufbewahrung größerer Mengen Quecksilber.

ner Nadel ein feines Loch sticht, filtriert. Dann rührt man es so heftig mit halbkonzentrierter Salpetersäure, dass es in kleine Tropfen zerteilt wird – der Rührfisch schwimmt auf dem Quecksilber. Sobald alle Metalle, die unedler als Quecksilber sind, gelöst wurden, beginnt die Oxidation des Quecksilbers, und die Entstehung des käsigen gelblich-weißen Feststoffs $[\text{Hg}_2][\text{NO}_3]_2$ zeigt an, dass der Prozess beendet werden kann.

Nach Waschen mit Wasser wird erneut filtriert und schließlich im Vakuum destilliert. Edlere Metalle verbleiben im Sumpf, bis auf Gold, das azeotrop übergeht und sich selbst nach mehrfacher Destillation nicht vollständig entfernen lässt. Dazu muss Quecksilber elektrochemisch raffiniert werden.

Zum Schluss werden sämtliche Hg-haltigen Abfälle gesammelt und in halbkonzentrierter HNO_3 gelöst, 1:10 verdünnt und mit Kupferschrott „zementiert“, wobei sämtliches Quecksilber am Kupfer amalgamiert wird. Davon kann man es durch Destillation im Vakuum bei mindestens 120°C quantitativ entfernen und so vollständig zurückgewinnen.

Eigenschaften des Elements

Dass Quecksilber gleichzeitig flüchtig ist und die Dichte eines Schwermetalls hat, nämlich $13,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, widerspricht jeglicher Erfahrung, die wir sonst mit Flüssigkeiten machen. Eine „normale“ Flüssigkeit hat eine Dichte etwa zwischen 0,713 und $1,834 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Diethylether beziehungsweise Schwefelsäure), und wir haben dies so weit verinnerlicht, dass es extra für Quecksilber ein eigenes Gefahrensymbol geben sollte: Vorsicht, schwer! Die meisten Laborunfälle mit Quecksilber basieren auf seiner hohen Dichte. Füllt man eine Halbliter-Plastikflasche mit Quecksilber, wiegt sie fast sieben Kilogramm, und wenn man die Flasche dann anhebt, bleibt für gewöhnlich der Boden stehen.

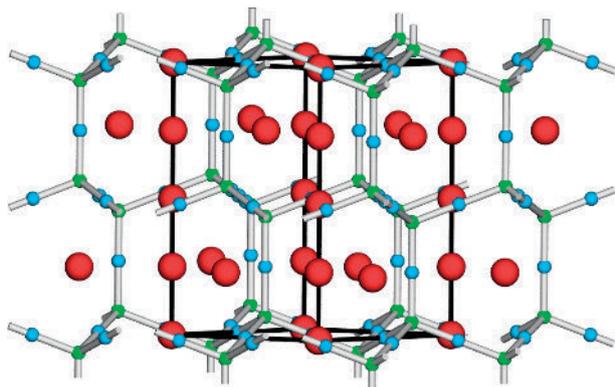
Auch Glasgefäße sind nur begrenzt mechanisch stabil. Destilliert man Quecksilber, muss man daher die Vorlage speziell sichern, damit sie nicht einfach abfällt. Zudem gibt es spezifische Schwierigkeiten beim Pipettieren.

Quecksilber hat außer der enormen Dichte auch eine herausragend hohe Oberflächenspannung von $0,476 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ bei 20°C . Zum Vergleich: Die Oberflächenspannung von Wasser beträgt $0,07275 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, die von Ethanol $0,02255 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ bei 20°C . Die Oberflächenspannung von Quecksilber hängt nicht nur von der Temperatur ab, sondern auch vom elektrischen Potenzial. Die Oberflächenspannung einer metallischen Flüssigkeit sinkt, wenn sie durch elektrische Ladungen, die sich an der Oberfläche gegenseitig abstoßen, polarisiert wird – der Tropfen flacht ab und die Viskosität sinkt.

Quecksilber hat eine besondere Stellung im Periodensystem: Mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ hat es gefüllte f-, d- und s-Schalen. Daraus resultiert eine endotherme Elektronenaffinität, von Quecksilber sind – im Unterschied zu Gold – keine stabilen Anionen bekannt. Ungewöhnlich sind die starken Auswirkungen relativistischer Effekte. Diese sind unter anderem ursächlich für den besonders edlen Charakter, den besonders niedrigen Schmelzpunkt und den hohen Dampfdruck im Vergleich zu anderen Metallen.

Dem Anorganiker vertraute Verbindungen

Aufgrund der Stellung von Quecksilber im Periodensystem ist verständlich, dass die Oxidationsstufe +II stabil ist, die in vielen salzartigen Verbindungen wie HgCl_2 oder HgO auftritt. Die Oxidationsstufe +I wird durch Hg-Hg-Bindungen stabil. In Hg^1 -Salzen treten typischerweise $[\text{Hg}-\text{Hg}]^{2+}$ -Hanteln auf, wie in Hg_2Cl_2 oder $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Gemäß der Elektronenkonfiguration $5d^{10}6s^1$



Kristallstruktur des Iodids der Millon'schen Base, $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$.¹³⁾
Iodatome: rot, Quecksilberatome: blau, Stickstoffatome: grün.

bildet sich eine $s-s-\sigma$ -Bindung zwischen den Quecksilberatomen, die sich etwa schwingungsspektroskopisch nachweisen lässt.

Rohrbach's Lösung, eine konzentrierte wässrige Lösung von $\text{Ba}[\text{HgI}_4]$, hat eine Dichte von $3,485 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und kann zur Dichtebestimmung von Mineralen und zur Dichtentrennung (Flotation) verwendet werden.

Nefler's Reagens ist eine Lösung von HgI_2 und KI (es bildet sich $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$), die sehr empfindlich Ammoniak nachweist. Es bildet sich schon bei geringsten Ammoniak- oder Ammoniumkonzentrationen das schwerlösliche rotbraune Iodid der Millon'schen Base, $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I}$ (Abbildung oben).

Die Millon'sche Base, $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, lässt sich aus frisch gefälltem HgO mit konzentriertem, carbonatfreiem wässrigem Ammoniak durch zwei Wochen langes Schütteln in Dunkelheit herstellen;¹⁴⁾ das ist kein allzu beliebter Praktikumsversuch. In der Kristallstruktur bilden Hg- und N-Atome gemeinsam ein hexagonales Diamant-Gitter (Lonsdaleit-Topologie), wobei Hg-Atome linear durch N- und N-Atome tetraedrisch durch Hg-Atome koordiniert sind (Abbildung oben). Die tetraedrisch gebundenen N-Atome tragen jeweils eine positive Ladung, die Anionen stecken in den großen Hohlräumen der Struktur. Die Anionen lassen sich austauschen, ohne dass das $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ -Gerüst zusammenbricht.

„Alchemist's gold“: Lineare $[\text{Hg}_3]^{2+}$ und $[\text{Hg}_4]^{2+}$ -Kationen sind aus Lösungen in flüssigem SO_2 durch Einwirkung von AsF_5 auf Quecksilber erhältlich.¹⁵⁻¹⁷⁾ In ihnen liegt Quecksilber mit formalen Wertigkeiten von $\leq +1$ vor. Bei weiterem Einwirken von metallischem Quecksilber auf solche Lösungen bilden sich äquidistante $^{\infty}[\dots\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hg}\dots]^{x+}$ -Stränge ($x \approx +0,3$ pro Hg-Atom). In den goldenen, metallisch leitenden Verbindungen $\text{Hg}_{2,86}[\text{AsF}_6]$ und $\text{Hg}_{2,91}[\text{SbF}_6]$ werden die Hg-Ketten von Komplexanionen so separiert, dass sie einander nicht kreuzen. Noch ist wenig bekannt über diese subvalente Quecksilberchemie.

Amalgame

Die intermetallische Chemie des Quecksilbers ist in ihrer Strukturvielfalt einzigartig. Einfach mischbar ist Quecksilber nur mit Cadmium, und zwar oberhalb von etwa 100°C ; mit einigen anderen Metallen gibt es Löslichkeiten innerhalb gewisser Temperatur- und Konzentrationsbereiche. Die meisten Metalle bilden jedoch Amalgame mit wohldefinierten, scharfen Zusammensetzungen.

Amalgame werden vielfältig verwendet: Ag-, Sn- und Cu-Amalgame im Dentalamalgam, Na-Amalgam in der Chlor-Alkali-Elektrolyse, Al-, Zn- oder Na-Amalgame als Reduktionsmittel in organischen Synthesen wie Clemmensen- und Birch-Reduk-

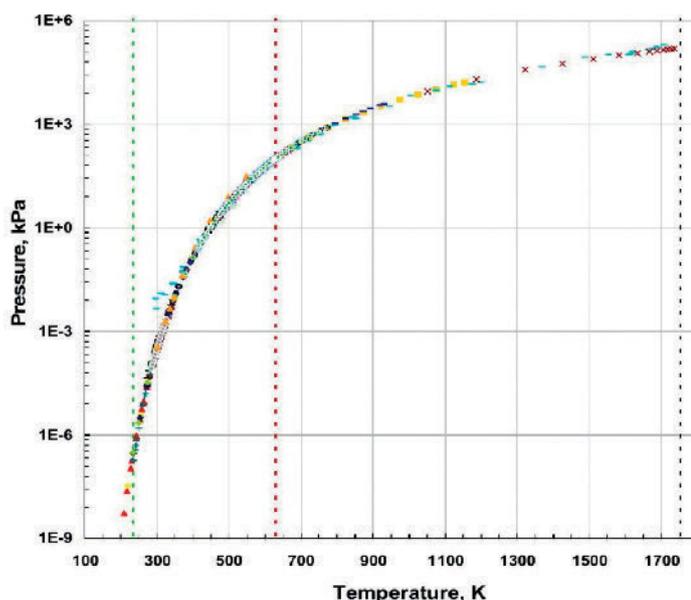
tionen oder als Jones-Reduktor; Tl-Amalgam in Tieftemperatur-Thermometern, Zn-Amalgame in „quecksilberfreien“ Energiesparlampen, Au-Amalgam in der Feuervergoldung, Zn-Amalgam in der Messing-Beschichtung von Kupfer. Sn-Amalgame ermöglichten, ab dem Jahr 1680 die ersten großen Spiegel herzustellen (seit zirka 1900 wurde dazu Ag verwendet, inzwischen Al), Ag-Amalgam entsteht, wenn Mercurisorb verschüttetes Quecksilber bindet. Es ist vergleichsweise wenig über die Strukturchemie der beteiligten Amalgame bekannt.

Im Unterschied dazu gibt es etliche Untersuchungen zu Amalgamen der Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetalle. Strukturchemisch interessant ist nämlich, was entsteht, wenn das unedle Metall zwar gerne ein Kation, das Quecksilber aber auf keinen Fall ein Anion bilden will. Ungewöhnliche Strukturen und anomales Verhalten, das in der Literatur unter „bad metal behavior“ zusammengefasst ist, sind die Konsequenzen.

Die Giftigkeit metallischen Quecksilbers...

Wenn es um die Giftigkeit von Quecksilber geht, ist zu unterscheiden zwischen elementarem Quecksilber, anorganischem Quecksilber, also Salzen von Hg^+ und Hg^{2+} , und organischem Quecksilber, also organometallischen Quecksilberverbindungen. Diese Gruppen unterscheiden sich vor allem in der Aufnahme durch den Körper, aber nur wenig in der Art der Wirkung auf den Organismus.

Die geringsten Auswirkungen hat elementares Quecksilber, wenn es intravenös gespritzt wird. Es sind mehrere Fälle beschrieben, bei denen Personen sich so umzubringen versuchten.¹⁸⁾ Die meisten der Patienten überlebten solche Injektionen ohne größere körperliche Einschränkungen, selbst wenn das Quecksilber im Körper belassen wurde. Das edle Metall wird so schlecht vom Körper resorbiert, dass es sich in elementarer



Abhängigkeit des Quecksilberdampfdrucks von der Temperatur.²¹⁾
Die senkrechten gepunkteten Linien markieren (v. l.) Schmelzpunkt (191 K),
Siedepunkt (630 K) und kritischen Punkt (1650 K).

Form etwa in den Lungenkapillaren, aber auch im Herzen sammelt und ablagert. Es treten weitaus geringere Vergiftungserscheinungen auf als beim Schlucken oder Inhalieren.

Auch das Trinken größerer Mengen metallischen Quecksilbers ist nicht akut giftig, da das Metall im Darm nur wenig resorbiert wird und aufgrund der hohen Dichte dort auch nicht lange verweilt. Quecksilber wurde früher offenbar erfolgreich gegen Darmverschluss und – mit weniger Erfolg – gegen Darmverschlingung eingesetzt.¹⁹⁾

Inhalation von Quecksilberdämpfen führt zu schweren chronischen Schäden, die Alfred Stock geschildert hat.²⁰⁾ Der Dampfdruck von Quecksilber ist bei Raumtemperatur recht gering (Abbildung oben), steigt aber stark mit zunehmender Temperatur. Die früher verwendeten Quecksilberdiffusionspumpen erreichten, begrenzt durch den Dampfdruck des Quecksilbers, zirka 10^{-6} mbar. Aus dem Dampfdruck von Quecksilber bei Raumtemperatur errechnet sich eine Sättigungskonzentration vom $14 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, was bereits bei längerem Arbeiten zu chronischen Vergiftungen führt. Die Grenzen für Schichtmittelwert

SMW, also bezogen auf acht Stunden, und Kurzzeitwert, also bezogen auf eine 15-minütige Exposition, liegen bei $0,02$ beziehungsweise $0,16 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ und sollen Schäden vermeiden. Zum Vergleich: Bei Chlorgas betragen SMW wie KZW $1,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Als akut toxische Konzentration LC50 (Ratte) gelten mehr als $26,6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ Hg pro Stunde.²²⁾

Der sichere Umgang mit metallischem Quecksilber erfordert also eine gute Belüftung, damit sich keine gesättigte Atmosphäre bilden kann.

... und die seiner Salze und organischen Verbindungen

Anorganische Quecksilbersalze werden zwar bei oraler Aufnahme nicht besonders gut resorbiert, aber sie verätzen die Schleimhäute des Magen-Darm-Trakts. Geschädigte Schleimhäute sind durchlässiger gegenüber Quecksilbersalzen; einwertige Quecksilberverbindungen werden besser aufgenommen als zweiwertige. Besonders gut resorbiert werden Organometallverbindungen wie Methylquecksilberchlorid, $(\text{CH}_3)\text{HgCl}$, oder Dimethylquecksilber, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Diese Verbindun-

gen sind extrem gefährlich: Sie haben einen hohen Dampfdruck – $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ist bei Raumtemperatur flüssig und siedet bei 92°C –, sind unpolar und fettlöslich und passieren daher schnell Haut und Lungengewebe. Sie überwinden auch die Blut-Hirn- und die Plazenta-Schranke. Organoquecksilberverbindungen sind reaktionsträge und reichern sich in den roten Blutkörperchen und in Fett- sowie Nervengewebe an.

Bei langfristiger und wiederholter Aufnahme geringer Quecksilberdosen kommt es zu einer chronischen Vergiftung. Auch eine akute Vergiftung kann aufgrund der langen Verweildauer von Quecksilber im Körper in eine chronische Vergiftung übergehen. Die auftretenden Schädigungen betreffen insbesondere das Nervensystem. Quecksilber führt in geringen Dosen außerdem zu Herz-Kreislauf-Erkrankungen, einer Reihe von Schäden, die auf Enzymblockierungen und Schädigung der mitochondrialen Atmungskette zurückzuführen sind, und auch Autoimmun- und Krebserkrankungen sind beschrieben.

Wird die Quecksilberaufnahme gestoppt, können die Symptome noch viele Jahre andauern. Das liegt an der ungewöhnlich hohen Halbwertszeit von Quecksilber im Organismus: Während im Rattenexperiment eine Halbwertszeit von 69 Tagen bestimmt wurde, beträgt sie beim Menschen wahrscheinlich zwischen 22 und 27 Jahren.²³⁾ Insbesondere im Gehirn lassen sich noch nach zehn Jahren stark überhöhte Quecksilberkonzentrationen nachweisen.

Die Ausschleusung des Quecksilbers lässt sich durch schwefelhaltige Komplexliganden beschleunigen, wie 2,3-Dimercapto-1-propan-sulfonsäure und meso-2,3-Dimercaptobernsteinsäure, die die Hg-Konzentration im Spontanurin um den Faktor 35 bis 88 erhöhen.²⁴⁾

Zahn der Zeit

Trotz der Bestrebungen, Quecksilber in allen technischen Prozessen

zu ersetzen, ist es noch im Alltag präsent – und wird es wohl auch noch eine Weile bleiben.

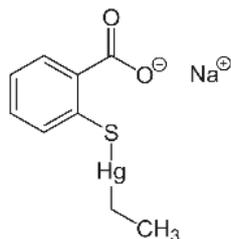
Es begegnet uns zum Beispiel im Dentalamalgam. Dessen Rezeptur hat sich seit der ersten Beschreibung im antiken China²⁵⁾ nur wenig verändert: Heute mischt man Quecksilber mit Feilspänen einer vorbereiteten Legierung aus Silber, Zinn und Kupfer.²⁶⁾ Welche Phasen sich beim Aushärten genau bilden, ist nicht vollständig untersucht. Die Zusammensetzung der beteiligten intermetallischen Verbindungen verändert sich über die Zeit durch Diffusionsprozesse innerhalb des Amalgams. Sicher ist, dass das Silberamalgam Ag_2Hg_3 die Hauptphase im Dentalamalgam ausmacht.

Große Leuchte

Unverzichtbar ist Quecksilber auch immer noch in Energiesparlampen, Leuchtstoffröhren und Quecksilberdampflampen. Sie funktionieren alle nach demselben Prinzip: Im Glaskolben befinden sich ein Edelgas und eine geringe Menge Quecksilber. Das Edelgas bewirkt die Zündung einer Gasentladung, der Quecksilberdampf bildet ein Plasma, dessen Emissionsspektrum einen hohen UV-Anteil hat. Der Gesamtdruck im Kolben liegt zwischen 10 mbar und 10 bar (Niederdrucklampe, typische Leuchtstoffröhre, beziehungsweise Hochdrucklampen, Straßenbeleuchtung). Höchstdrucklampen mit bis zu 100 bar Betriebsdruck werden außer mit Quecksilber mit Xenon befüllt und beispielsweise als Autoscheinwerfer genutzt (Xenon-Scheinwerfer).

Spezielles

Spezialanwendungen für Quecksilber sind Kontaktthermometer, Manometer, Kippschalter und Knopfzellen. Technische Prozesse, die Quecksilber verwenden, sind vor allem das Amalgamverfahren (Chlor-Alkali-Elektrolyse) und die Goldwä-



Thiomerzal, Natrium-2-(ethylmercurithio)benzoat, dient als Konservierungsmittel.

scherei, porosimetrische Messungen und die Feuervergoldung.

Bringt man Quecksilber zum Rotieren, bildet sich ein perfektes Rotationsparaboloid, das als mathematisch perfekter Spiegel genutzt werden kann.

Über den elektrischen Widerstand einer definierten Hg-Säule wurde das Ohm definiert.²⁷⁾

Quecksilber ist das Targetmaterial von Spallationsquellen zur Erzeugung von Neutronen.

Früher wurde Quecksilber in großem Maßstab in Diffusions-Vakuumumpumpen eingesetzt, in Gleichrichter-Röhren und als Beizmittel für Saatgut. Aus diesen Einsatzgebieten ist es vollständig verschwunden, und aus den obengenannten wird Quecksilber mehr und mehr verdrängt. Keinen Ersatz gibt es bislang für Thiomerzal (Abbildung oben). Dieses Konservierungsmittel wirkt bereits in extrem geringen Dosen gegen eine Vielfalt von Krankheitserregern, so reichen gegen *Staphylococcus aureus* bereits $0,2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Thiomerzal wird in Kontaktlinsenflüssigkeit verwendet, in Kosmetika und Impfstoffen. Der Einsatz wird immer seltener aufgrund besserer aseptischer Fertigungsmethoden.

Sonderthema Fieberthermometer

Noch immer sind Fieberthermometer in Gebrauch, in denen ein Metallfaden zur Temperaturanzeige dient. Dazu sollte man wissen: Der Vertrieb von Quecksilberthermometern für privaten Gebrauch ist

seit 2009 in der EU verboten. Zudem fand in Deutschland im Jahr 2008 eine Umtauschaktion statt, in der etwa eine Million Quecksilberthermometer in Fieberthermometer mit Digitalanzeige umgetauscht werden konnten. Funfact: Als Batterie enthielten Digitalthermometer meist fest eingelötete, nicht austauschbare Quecksilberknopfzellen.

Hat man heute ein Metallfaden-Thermometer vor sich, stehen also die Chancen gut, dass es sich nicht um ein Quecksilber-, sondern um ein Galinstan-Thermometer handelt. Galinstan ist ein ungiftiges eutektisches Gemisch aus Gallium, Indium und Zinn, das Quecksilber täuschend ähnlich sieht und, wenn es durch Glasbruch an Luft kommt, ebenfalls silberne Kügelchen bildet. Die Unterscheidung von Galinstan und Quecksilber gelingt einfach, wenn man beide auf Glas aufbringt: Galinstan benetzt Glas, Quecksilber nicht. Zur chemischen Unterscheidung kann man versuchen, das Metall in Natronlauge zu lösen: Nur Galinstan löst sich unter Wasserstoffentwicklung.

So entsorgt Otto-Normalbürger richtig

Die beste Methode zur Entsorgung eines zerbrochenen Quecksilberthermometers besteht darin, die Kügelchen zusammenschieben und mit Silbernitrat zu bedecken, wobei Silberamalgam entsteht. Nun ist die Angst vor Quecksilber bei vielen Menschen sehr viel größer als die Sachkenntnis, und nur die wenigsten Menschen haben Silbernitrat im Haushalt. Stattdessen setzen sie meistens den Staubsauger ein – die bei Weitem ungeeignetste Methode der Entsorgung. Ärgerlicherweise nennt den Staubsauger auch das Giftinformationszentrum Nord als geeignete Waffe (nach Aufsammeln und vor Mercurisorb).²⁸⁾

Die Giftigkeit von Quecksilber ist tückisch, aber nicht größer als die von Blei oder Cadmium. Es ist richtig, den direkten Kontakt zu diesen

Materialien zu minimieren. Wenn aber die Tendenz zum generellen Verbot von Quecksilber als solchem weiter anhält, haben wegen des Nimbus' des absolut Bösen irgendwann selbst die Menschen Angst davor, die die Regeln zum fachgerechten Umgang kennen sollten – wir Chemiker. <<

- 1) H. E. Fiertz-David, Die Entwicklungsgeschichte der Chemie, 2. Aufl., Birkhäuser, Basel 1952
- 2) E. O. Lippmann, Entstehung und Ausbreitung der Alchemie mit einem Anhang zur älteren Geschichte der Metalle: ein Beitrag zur Kulturgeschichte, Springer Berlin, 1919
- 3) W. Piersing, Die sieben Metalle der Antike: Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen, Quecksilber, 1. Aufl., Grin Verlag, München 2010
- 4) H.-W. Schütt, Auf der Suche nach dem Stein der Weisen – die Geschichte der Alchemie, C. H. Beck, München 2000
- 5) E. J. Holmyard, Nature 1923, 112, 525–526
- 6) C. Waldkirch, Artis auriferae quam chemiam vocant, Kessinger Publishing (Whitefish, USA), 2009.
- 7) W. Lewis, Neues englisches allgemeines Dispensatorium oder Apothekerbuch nach der Londinger und Edinburger Pharmacopoe, zweiter Band, 2. Aufl., Johann Friedrich Korn (Breslau), 1784, deutsche Übersetzung. <https://gdch.link/1x>
- 8) H. Yokoyama, Lecture on Methylmercury Poisoning in Minamata (MPM). In: Mercury Pollution in Minamata. Springer Briefs in Environmental Science, Springer (Singapur), 2018. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-10-7392-2_2
- 9) D. Hunter, R. R. Bomford, D. S. Russell, QJM, an international Journal of Medicine 1940, 9, 193
- 10) N. Hachiya, Jap. Med. Assoc. J. 2006, 48, 112
- 11) G. Agricola, Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen, Übersetzung von Carl Schifffner, Agricola-Gesellschaft beim Deutschen Museum, 5. Aufl. (Faksimiledruck der 3. Aufl.), VDI-Verlag Düsseldorf, 1978
- 12) G. Brauer, Handbook of preparative inorganic chemistry, Vol. 1, 2nd Edition, English version. Hrsg. R. F. Riley, Academic press (New York, London), 1963, p. 28
- 13) W. Rüdorff, K. Brodersen, Z. Anorg. Allg. Chem. 1953, 274, 323
- 14) G. Brauer, Handbook of preparative inorganic chemistry, Vol. 1, 2nd Edition, English version. Hrsg. R. F. Riley, Academic press (New York, London), 1963, p. 1116
- 15) B. D. Vutforth, C. G. Davies, P. A. W. Dean et al., Inorg. Chem. 1973, 12, 1343
- 16) I. D. Brown, B. D. Cutforth, C. G. Davies et al., Can. J. Chem. 1974, 52, 791
- 17) R. J. Gillespie, D. Chartier, B. D. Cutforth, W. R. Datars, A. Van Schyndel, Ann. New York Acad. Sci. 1977, 1977, 788
- 18) M. Andel, J. Brož, M. Cikrt et al., Acta Toxicol. 2005, 13, 49–54
- 19) Zum Beispiel hier, mit dem Hinweis „Vorsichtig“: H. E. Richter, F. Bachmann, Arznetaschenbuch zur Pharmacopoea Germanica, 5. Aufl., Springer-Verlag Berlin/ Heidelberg, 1885, S. 37
- 20) A. Stock, Angew. Chem. 1926, 39, 461
- 21) M. L. Huber, A. D. Laesecke, D. G. Friend, The vapor pressure of Mercury, NIST report no. 6643, 2006. Herunterzuladen unter www.nist.gov/publications/vapor-pressure-mercury
- 22) Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Gestis-Datenbank, [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/008490.xml?f=templates\\$fn=default-doc.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/008490.xml?f=templates$fn=default-doc.htm$3.0)
- 23) J. P. Rooney, Toxicol. Appl. Pharmacol. 2014, 274, 425
- 24) P. Jennrich, Quecksilber – eine der schädlichsten Substanzen weltweit, Studie im Auftrag von Greenpeace. Als PDF unter <https://gdch.link/20>
- 25) H.-T. Chu, Chin. Med. J. 1958, 76, 553
- 26) J. I. Soller, J. Ellacuria, R. Triana, E. Guinea, J. W. Osborne, J. Hist. Dent. 2002, 50, 109
- 27) G. Zickner, Zur Einführung des absoluten Ohms, Hrsg. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Deutscher Eich-Verlag, Berlin, 1950. Online frei erhältlich unter <https://gdch.link/1w>
- 28) www.giz-nord.de/cms/index.php/haeufige-fragen/83-haeufige-fragen-answers.html

Aus den Biowissenschaften

Markierung von Proteinen in lebenden Zellen

Forscher der Technischen Universität München haben das Biomolekül Ubiquitin an Proteine in lebenden Säugetierzellen gebunden. Hierdurch können sie erforschen, wie Ubiquitin-Markierungen auf Zellfunktionen wirken und wie dies mit Krankheiten zusammenhängt. Die natürliche Bindung von Ubiquitin an Proteine reguliert die Stabilität, die Funktion und den Aufenthaltsort von Proteinen in der Zelle. Wenn dieses Regulierungssystem gestört ist, tritt beispielsweise Krebs auf. Die Forscher kennzeichnen die Proteine mit Ubiquitin, indem sie zwei Stufen durchführen: Sie bauen eine modifizierte Amino-

säure in natürliche Proteine. Dann verwenden sie das Enzym Sortase, um an diese Aminosäure Ubiquitin zu hängen. *Nat. Chem. Biol.* 2019, 15(3), 210 und 276

Einzeller baut Ethan ab | Die Archaeen *Candidatus Argoarchaeum ethanivorans* oxidieren Ethan unter sauerstoffreichen Bedingungen zu Kohlendioxid. Sie bilden eine Fressgemeinschaft mit reduzierenden Deltaproteobakterien. Beide wachsen als freie Zellen und sind nicht miteinander verbunden. Dies unterscheidet den Ethanabbau von anderen Abbauprozessen, bei denen oxidierende und reduzierende Or-

ganismen aggregieren und die Elektronen der Redoxreaktion über Mikroverbindungen zwischen den Organismen fließen. Wie Untersuchungen mit Nano-Sims ergeben haben, kann der Elektronenaustausch zwischen dem oxidierenden Archaeon und dem reduzierenden Bakterium über einen Schwefelkreislauf laufen. Die Forscher des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung kennen nun die Abbaureaktion des Ethans. Indem die Wissenschaftler diese Reaktion umkehren, könnten sie in Zukunft Kohlenwasserstoffe biosynthetisieren.

Nature 2019, 568(7759), 108

Barbara Bong