

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG	2
2 BERYLLIUM	3
2.1 VORKOMMEN UND LAGERSTÄTTEN	3
2.2 ABBAU UND PRODUKTION	4
2.3 VERWENDUNG	4
2.4 RECYCLING	5
2.5 UMWELTBELASTUNG UND TOXIZITÄT	6
3 MAGNESIUM	6
3.1 VORKOMMEN UND LAGERSTÄTTEN	6
3.2 ABBAU UND PRODUKTION	7
3.3 VERWENDUNG	7
3.4 RECYCLING	8
4 CALCIUM	9
4.1 VORKOMMEN UND LAGERSTÄTTEN	9
4.2 ABBAU UND PRODUKTION	9
4.3 VERWENDUNG	10
5 STRONTIUM	12
5.1 VORKOMMEN UND LAGERSTÄTTEN	12
5.2 ABBAU UND PRODUKTION	12
5.3 VERWENDUNG	12
5.5 UMWELTBELASTUNG UND TOXIZITÄT	12
6 BARIUM	13
6.1 VORKOMMEN UND LAGERSTÄTTEN	13
6.2 ABBAU UND PRODUKTION	13
6.3 VERWENDUNG	13
6.5 UMWELTBELASTUNG UND TOXIZITÄT	14
7 RADIUM	14
7.1 VORKOMMEN UND LAGERSTÄTTEN	14
7.2 ABBAU UND PRODUKTION	15
7.3 VERWENDUNG	15
7.5 UMWELTBELASTUNG UND TOXIZITÄT	15
8 ZUSAMMENFASSUNG	16
9 LITERATURVERZEICHNIS	17

1 Einleitung

Die Gruppe der Erdalkalimetalle umfasst die Elemente Beryllium (Be), Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr), Barium (Ba) und Radium (Ra). Als Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems besitzen sie alle 2 Valenzelektronen. Trotz vieler gemeinsamer Eigenschaften, sind sie in manchen Aspekten sehr verschieden und müssen deshalb getrennt betrachtet werden. Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften.

Name	Beryllium	Magnesium	Calcium	Strontium	Barium	Radium
Ordnungszahl	4	12	20	38	56	88
rel. Atommasse	9,01	24,31	40,08	87,62	137,33	226,03
Schmelzpkt. in K	1551	921,95	1112	1042	998	973
Siedepkt. in K	3243	1380	1760	1657	1913	1413
Dichte in g/cm ³	1,85	1,74	1,54	2,63	3,65	5,50
Elektronegativität	1,5	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0
Ionisierungseng. eV	9,32	7,65	6,11	5,70	5,21	5,28
Oxidationszahlen	2	2	2	2	2	2
Atomradius in pm	113,3	160	197,3	215,1	217,3	223
Ionenradius in pm	34	78	106	127	143	152

Tabelle 1: Eigenschaften der Erdalkalimetalle im Überblick [5]

Die Erdalkalimetalle haben einige wichtige Gemeinsamkeiten:

Sie gelten als sehr reaktionsfähig und sind elektropositive Leichtmetalle. An der Luft überzieht sich ihre Oberfläche schnell mit einer Oxidschicht. Die Reaktionsfähigkeit nimmt mit zunehmender Ordnungszahl zu, was durch die abnehmende Ionisierungsenergie zu erklären ist.

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität kommen sie in Natur nicht elementar vor. Die Oxide und Halogenide sind sehr stabil.

In der Häufigkeit steht Calcium an erster Stelle. Es ist mit 3,39 Gew.-% das dritthäufigste Metall in der Erdrinde (Holleman und Wiberg 1985). Magnesium steht mit 1,94 % an fünfter Stelle. Wesentlich seltener sind Barium ($2,6 \cdot 10^{-2} \%$), Strontium ($1,4 \cdot 10^{-2} \%$) und Beryllium

($5 \cdot 10^{-4} \%$), wohingegen Radium ($9,5 \cdot 10^{-11} \%$) nur als Zwischenprodukt in radioaktiven Zerfallsreihen auftritt.

Im Folgenden sollen die einzelnen Metalle anhand ihrer Vorkommen und Lagerstätten, ihrer Verarbeitung und Produktion sowie ihrer Verwendung nacheinander behandelt werden. Das Thema Recycling ist nur bei Beryllium und Magnesium relevant. Zudem soll die Toxizität der jeweiligen Metalle auf den Menschen und deren Belastung für die Umwelt diskutiert werden. Magnesium und Calcium sind als für den Menschen lebenswichtige Elemente und aufgrund ihres weitgehend unproblematischen Einflusses auf die Umwelt ausgenommen.

2 Beryllium

2.1 Vorkommen und Lagerstätten

Beryllium gehört mit zu den selteneren Metallen der Erde. In der Natur findet es sich am häufigsten als Beryll $Be_3Al_3[Si_6O_{18}]$. Dabei treten in dem Mineral Gehalte von bis zu 14 Gew.-% BeO auf (Petraschek 1982).

Beryll ist ein gelblich-weißes Ringsilikat und kommt besonders in albitreichen Pegmatiten und felsischen Intrusivkomplexen vor. Er kristallisiert in Granitgewölben zuletzt aus und kann gelegentlich bis meterhohe, hexagonale Prismen bilden. Im Namaqua-Land (SW-Afrika) sind Beryllsäulen von 1-2 m Länge bekannt (Petraschek 1982).

Das Mineral ist weit verbreitet. Die Hauptlagerstätten befinden sich in Brasilien, Russland und in China, kleinere Vorräte in den USA, Südafrika, Simbabwe und Argentinien [4].

Beryll kommt außerdem noch in den Modifikationen Smaragd und Aquamarin vor. Smaragd ist tiefgrün bis blassgrün, was auf einen Anteil von 0,3% Cr_2O_3 zurückzuführen ist [5]. Die größten Fundstätten finden sich in West-Kolumbien. Die Farbe des Aquamarins ist wegen eines höheren Eisengehalts meergrün bis blau. Es wird vorwiegend in Brasilien in den "Minas Novas" abgebaut.

Von technischer Bedeutung ist außerdem noch das hydrothermale Umwandlungsprodukt des Berylls, der Bertrandit $Be_4(OH)_2[Si_2O_7]$.

Des Weiteren kommt Beryllium vorwiegend noch in Chrysoberyll $BeAl_2O_4$, Phenakit $Be_2[SiO_4]$ und Euklas $BeAl[SiO_4](OH)$ vor. Diese sind allerdings seltener und somit ohne technische Bedeutung.

Beryllium ist außerdem in Kohle zu finden, bei deren Verbrennung es in die Atmosphäre freigesetzt wird.

2.2 Abbau und Produktion

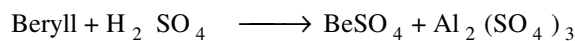
Die Weltproduktion von Beryllium lag von 1997 bis 2001 jährlich zwischen 280-344 t [2], die Weltreserven werden dagegen auf 400.000 t geschätzt [5].

Der Abbau von Beryll erfolgt gelegentlich gezielt in kleinen Einzellagerstätten. Hauptsächlich fällt es als Nebenprodukt in hydrothermalen Lagerstätten an. Die Bauwürdigkeitsgrenze des Roherzes liegt bei 0,5% BeO (Petraschek 1982).

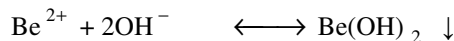
Die Darstellung von Beryllium aus dem Mineral kann auf zwei Wege erfolgen:

1. Durch Schmelzelektrolyse von BeCl_2 :

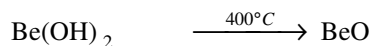
Als Ausgangsmaterial für das wasserfreie BeCl_2 dient Beryll, der beim Aufschließen mit Schwefelsäure in eine Lösung von BeSO_4 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ übergeht:



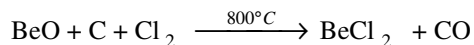
Mit Ammoniak wird bei pH=12 das unlösliche $\text{Be}(\text{OH})_2$ ausgefällt:



Beim Erhitzen auf 400 °C entsteht BeO:

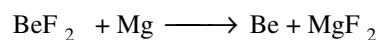


Bei 800 °C reagiert BeO mit C + Cl_2 unter Bildung des gewünschten wasserfreien BeCl_2 :



2. Durch metallthermische Reduktion des Berylliumfluorides mittels Magnesium.

Dabei wird zunächst das beim Schwefelsäureaufschluss entstandene Berylliumhydroxid mit Ammoniumhydrogenfluoridlösung in das Fluorid überführt, bevor es dann bei ca. 900 °C zu feinverteiltem Beryllium reduziert wird:



2.3 Verwendung

70-80% des jährlich abgebauten Berylliums werden zur Herstellung von Legierungen, sog. Berylliumbronzen eingesetzt (Büchel et al. 1999). Es handelt sich hauptsächlich um Legierungen mit Kupfer, daneben aber auch mit Kobalt, Nickel und Eisen.

Der durch die Zugabe von Beryllium erzielte Vorteil äußert sich in der hohen Härte bei vergleichbar niedrigem Gewicht. Beispielsweise führt ein Berylliumgehalt von 6-7% bei Kupferlegierungen zu einer vergleichbaren Härte wie Stahl.

Zudem haben Berylliumbronzen eine hohe Wärmeleitfähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Hitze und Säuren.

Sie werden deshalb vor allem in der Elektroindustrie, Elektronikindustrie und Luft- und Raumfahrt verwendet [4]

Reines Beryllium wird wegen seinen günstigen kernphysikalischen Eigenschaften als Moderator- und Reflektormaterial für Neutronen sowie als Röntgenstrahlenfenster eingesetzt. Aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität dient es außerdem als Reduktionsmittel, beispielsweise beim Kupferguss.

Die Bedeutung des Metalls ist in den letzten Jahrzehnten vor allem aufgrund des wachsenden Bedarfs in der Luft- und Raumfahrt gestiegen. Dies lässt sich auch an den steigenden Metallpreisen ablesen (Abb. 1).

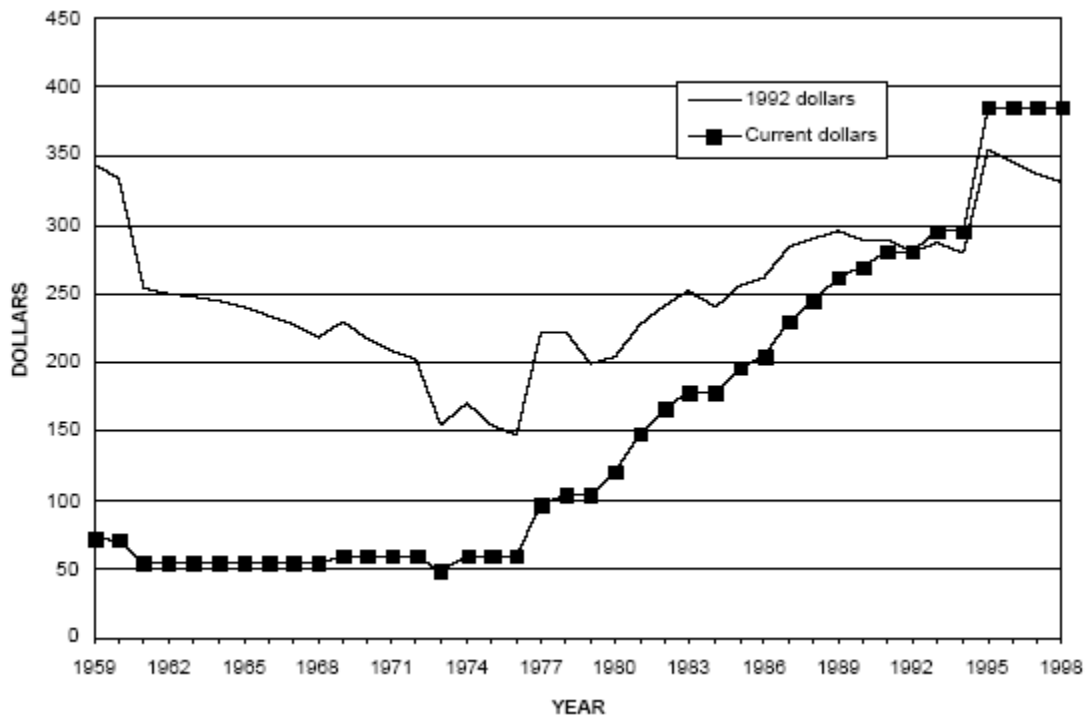


Abb. 1: Durchschnittliche Berylliummetall-Preise (in US-Dollars pro Pfund) [3]

2.4 Recycling

Da Beryllium unter meist in nur geringen Konzentrationen in Legierungen eingesetzt wird, spielt das Recycling auch nur eine untergeordnete Rolle. Dennoch wurden beispielsweise in den USA im Jahr 2000 35 t Beryllium recycelt oder

wieder verwendet. Das Recycling erfolgte dabei hauptsächlich aus Neuschrott, 14 % aus Altschrott. [9]

2.5 Umweltbelastung und Toxizität

In die Umwelt werden jährlich 8.000 t freigesetzt (Bahadir1995). Das Beryllium stammt z.T. aus Verbrennungs- und metallurgischen Prozessen, aber auch aus Gesteinsverwitterung und vulkanischen Aktivitäten.

Für den Menschen entscheidend ist die Menge an Beryllium, die in die Atmosphäre gelangt. Für die USA wurde beispielsweise für das Jahr 1980 eine Emission durch Kohleverbrennung von 250 t errechnet (Grew 2002). In der Atmosphäre kann das Metall dann an Stäube gebunden und vom Menschen durch Inhalation aufgenommen werden.

So können Beryllium und seine löslichen Verbindungen auf den Menschen sehr toxisch wirken. Für den Menschen kritische Konzentrationen kommen in der Umwelt allerdings selten vor. Am meisten betroffen sind Personen, die bei metallurgischen Prozessen Berylliumdämpfen ausgesetzt sind. Die Inhalation von solchen Dämpfen kann zum akuten Metaldampffieber (Berylliumfieber ähnlich dem Zinkfieber) oder zur "Berylliumpneumonie" (Lungenentzündung) führen [4]. Auch chronische Vergiftungserscheinungen der Lungen (Granulomatose) wurden beobachtet. Zudem kann eine Berührung von Beryllium mit der Haut zu einer Kontaktdermatitis führen [4].

3 Magnesium

3.1 Vorkommen und Lagerstätten

Magnesium ist als das achthäufigste Element der Erdkruste allgemein verbreitet.

Es kommt in der Hauptsache als Carbonat, Silicat, Chlorid und Sulfat vor. So bildet Magnesiumcarbonat als *Dolomit* $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ganze Gebirgszüge, z. B. in den südlichen Alpen. Auch als einfaches Carbonat tritt es in Form von *Magnesit* MgCO_3 in großen Lagern auf. Die wichtigsten Magnesium-Silicate sind *Olivin* $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$, *Enstatit* $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$, *Serpentin* $(\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5])$, *Talk* $(\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}])$ und *Meerschaum* $(\text{Mg}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_6\text{O}_{15}])$. Als Bestandteile von Salzlagerstätten finden sich Sulfate als *Kieserit*

44% des Magnesiums wird für Legierungen verwendet. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Legierungen mit Aluminium, denen so eine höhere Härte verliehen wird.

Bei Legierungen mit Stahl kann eine Gewichtsreduktion von bis zu 80% von Nutzen sein. Eine bessere Bearbeitbarkeit der mit Magnesium angereicherten Legierungen ist ein weiterer Vorteil. Die Materialien können in geringen Wandstärken gegossen werden. Die dadurch kürzeren Abkühlzeiten wirken sich günstig auf die Produktionszeit aus. Außerdem erfordert der endformnahe Guss geringe Nachbearbeitung. Magnesiumlegierungen gewinnen daher zunehmend an Bedeutung, z. B. auch bei der Entwicklung des II-Automobils, bei dem die Gewichtsreduktion der einzelnen Bauteile entscheidend ist.

Dennoch liegen die Produktion und die Einsatzmöglichkeiten von Magnesiumlegierungen weit hinter den konkurrierenden Aluminiumwerkstoffen. Verantwortlich dafür ist zum einen der hohe Preis für die Magnesium-Primärproduktion. Außerdem zeigt Magnesium eine hohe Reaktivität. Aufgrund der hohen Affinität zu Sauerstoff muss bei vielen Verarbeitungsprozessen ein Schutzgas verwendet werden. Die schlechte Kaltverformbarkeit von Magnesiumlegierungen schränkt die Einsatzmöglichkeiten gegenüber Aluminium weiter ein. Hinzu kommen schließlich Wissensbarrieren bei der Be- und Verarbeitung von Magnesiumwerkstoffen. Wissenschaft und Industrie forschen allerdings zunehmend an Methoden, um Magnesium besser und vielfältiger einsetzen zu können [7].

Weitere 28% des verarbeiteten Magnesiums finden Einsatz beim Druckguss, 13% bei der Desulfurisierung von Stahl und 15% für Sonstiges, z.B. als Reduktionsmittel bei Metallgewinnung aus Oxiden und Chloriden oder in der Pyrotechnik.

3.4 Recycling

Das Recycling von Magnesium ist verglichen mit dem des Aluminiums noch nicht sehr verbreitet. Obwohl dadurch erhebliche Energiemengen gespart werden könnten: Für die Primärproduktion von Magnesium sind mindestens 35 kWh/kg notwendig, während für das Aufschmelzen nur 3 kWh/kg erforderlich sind (Kainer 2003).

Derzeit wird hauptsächlich nur der qualitativ hochwertige und wenig verunreinigte Neuschrott recycelt. Tabelle 2 zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung von Magnesium-Schrott.

Al	Mn	Zn	Cu	Si
4-13%	0,1-0,3%	bis 5%	bis 0,4%	bis 1,5%

Tabelle 2: durchschnittliche Bestandteile von Magnesium-Schrott, aus Kainer 2003

Allerdings soll nach Kainer (2003) der Anteil an recyceltem Magnesium-Schrott zunehmend steigen. 2005 wird mit einer Menge von 100.000t gerechnet, die recycelt wird.

4 Calcium

4.1 Vorkommen und Lagerstätten

Calcium findet sich in der Natur als Carbonat, Sulfat, Silicat, Phosphat und Fluorid, also in Verbindungen, welche in Wasser schwer oder unlöslich sind.

Das Carbonat kommt in der Form des trigonalen *Calcits* (CaCO_3) als Kalkstein, Kreide, Marmor oder Muschelkalk vor. Calcit bildet ca. 7% der Erdkruste. Weitere Carbonate sind *Aragonit* (CaCO_3 , rhombisch), *Vaterit* (CaCO_3 , hexagonal) und *Dolomit* ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Das Sulfat bildet als *Gips* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gewaltige Lager und findet sich außerdem als Bestandteil des Meerwassers (0,16% CaSO_4). Gips kommt so als Meeressediment in der Nähe von Salzlagerstätten vor. Er scheidet sich bei 70% Verdunstung in Salzseen ab. *Anhydrit* (CaSO_4) ist die wasserfreie Modifikation des Gips. Er bildet sich bei Hitze und Druck und kommt dabei begleitend vor.

Calciumphosphate finden sich als *Apatit* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ und als *Phosphorit* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Das Fluorid kommt als *Flussspat (Fluorit)* CaF_2 vor.

Calciumsilicate bilden die überwiegende Masse der Silikatgesteine. Zu den Mineralen gehören beispielsweise der *Anorthit* $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und der *Diopsid* $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$.

Das Meerwasser enthält 0,4 g/l Calcium-Ionen. Das ist, verglichen mit anderen Ressourcen für Calcium relativ wenig, so dass sich Meerwasser nicht als Quelle lohnt.

4.2 Abbau und Produktion

Weltweit werden zur Calciumgewinnung und Verarbeitung hauptsächlich Kalkstein und andere calciumcarbonathaltige Minerale, besonders noch Dolomit, abgebaut. Die Förderung wird auf $3 \cdot 10^9$ t pro Jahr geschätzt (Büchel et al. 1999). Der Abbau von erfolgt im Tagebau (Abb. 3).



9

Abb. 3: Marmorabbau in Carrara (Italien).

Berge werden regelrecht abgetragen.

Hochwertiger Kalkstein wird auch Untertage gefördert.

Das Calciumcarbonat wird verwendet um andere Calciumprodukte herzustellen:

- *Metallisch:*

Metallisches Calcium wird durch thermische Reduktion im Vakuum gewonnen:



- *CaO (gebrannter Kalk):*

Calciumoxid wird durch Erhitzen von Kalkstein bei etwa 1000 bis 1200 °C gewonnen.

- *Ca(OH)₂ (gelöschter Kalk):*

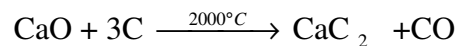
Calciumhydroxid entsteht durch langsame Zugabe von Wasser (Löschen) zu Calciumoxid. Der Prozess ist stark exotherm.

- *CaCl₂:*

Calciumchlorid fällt bei verschiedenen chemischen Prozessen (z.B. bei der Darstellung von Soda durch den Solvay-Prozess) als Nebenprodukt an.

- *CaC₂:*

Calciumcarbid wird technisch durch Umsetzung von hochreinem Calciumhydroxid mit Koks im elektrischen Ofen hergestellt:



4.3 Verwendung

Metallisches Calcium wird überwiegend als Legierungszusatz für Lagermetalle bzw. zum Härten von Blei verwendet.

Die wesentlich bedeutendere Verwendung finden allerdings die Verbindungen des Calciums, besonders die in 4.2 aufgeführten technisch wichtigen Produkte:

Calciumcarbonat wird in der Bauindustrie als Baustoff, in der Metallindustrie als Raffinations- und Entschwefelungsmittel, in der Landwirtschaft zur Kalkung und in der Glasindustrie verwendet. Zudem ist es Ausgangsrohstoff für andere Calcium-Verbindungen.

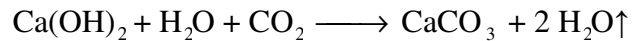
Gebrannter Kalk (*CaO*) und gelöschter Kalk (*Ca(OH)₂*) wird in der Metallurgie zur Entfernung von Phosphor und Schwefel eingesetzt. Zudem finden sie in der chemischen Industrie bei der Herstellung von Calciumcarbid und Soda sowie als Neutralisation- und

Fällungsmittel Verwendung. In der Landwirtschaft werden sie wie Calciumcarbonat zur Kalkung eingesetzt.

In der Bauindustrie sind gebrannter bzw. gelöschter Kalk wichtige Ausgangsstoffe für Bindemittel:

1. *Luftkalk:*

Ein Gemisch von Ca(OH)_2 und Wasser erhärtet an der Luft durch Reaktion mit CO_2 unter Bildung von CaCO_3



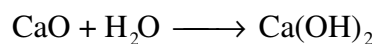
Dabei löst sich das CO_2 zuerst im Wasser unter Bildung von H_2CO_3 . Wichtig ist bei dem Prozess die Zufuhr von Wärme, welche die Feuchtigkeit entzieht, und von CO_2 , wodurch die Reaktion dann insgesamt beschleunigt wird.

2. *Zement:*

Zement ist ein fein gemahlenes hydraulisches Bindemittel, bestehend aus einem Gemisch von CaO mit SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Er reagiert mit Wasser und erhärtet dabei sowohl an der Luft als auch unter Wasser zu künstlichem, wasserbeständigem Zementstein.

3. *Kalksandstein:*

Kalksandstein wird aus gemahlenem Branntkalk und erdfeuchtem Quarzsand im Verhältnis 1:12 hergestellt. Dabei entsteht zunächst gelöschter Kalk:



Durch Härten bei 165-215 °C und 9-22 bar wird Kieselsäure aus dem Quarzsand gelöst und es bilden sich Calciumsilicathydrate (= $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_{z+x}$) als Bindemittel.

Calciumchlorid (CaCl_2) wird als Trockenmittel, Staubbindemittel (Straßenverfestigung, im Bergbau) und Kühl-, Tau- und Frostschutzmittel, z. B. gegen Straßenvereisung bei tieferen Temperaturen, bei denen Kochsalz nicht mehr wirksam ist, eingesetzt. Ferner dient es als Betonzusatzmittel und wird in verschiedenen chemischen und metallurgischen Prozessen verwendet.

Die Haupteinsatzgebiete für Calciumcarbid (CaC_2) sind die Acetylenherstellung ($\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$) und die Produktion von Kalkstickstoff als Düngemittel ($\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$).

Gips (CaSO_4) wird hauptsächlich als Modell und Stuckgips verwendet.

5 Strontium

5.1 Vorkommen und Lagerstätten

Strontium tritt als Begleiter von Calcium- und Bariummineralien auf und kommt als Cölestin (SrSO_4) und Strontianit (SrCO_3) vor. Beide Minerale sind auf der ganzen Welt verbreitet, doch nur an wenigen Stellen in abbauwürdigen Mengen vorhanden. Wichtige Förderstaaten sind Spanien und Mexiko

5.2 Abbau und Produktion

Die Gewinnung erfolgt durch die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids oder durch Reduktion des Oxids mit Aluminium.

Die Weltproduktion von Strontiumerzen liegt bei jährlich 140.000 t.

5.3 Verwendung

Die Anwendungen für das metallische Strontium beschränken sich auf einige Bereiche in der Metallurgie, wie die Entschwefelung und das Entphosphorn von Edelstählen oder zur Eigenschaftsverbesserung von Aluminium-Legierungen.

Anders sieht es für seine Verbindungen aus: sie werden in der Pyrotechnik, als Farbgeber in der chemische Industrie, Glas- und Keramikindustrie (Bildschirmglas für Farbfernseher) sowie bei der Stahlhärtung eingesetzt.

5.5 Umweltbelastung und Toxizität

Von den 22 radioaktiven Nukliden des Strontiums hat Sr-90 mit einer Halbwertszeit von 28,8 Jahren die längste Zerfallsphase. Sr-90 ist ein β -Strahler, der durch Inhalation verseuchter Luft oder Aufnahme kontaminierter Nahrungsmittel in den menschlichen Körper gelangt. Dort kann es Calcium bei der Knochenbildung ersetzen. Dies gefährdet Kinder in besonderem Maße. Sr-90 wirkt dann als Strahlungsquelle krebserregend.

In der Vergangenheit wurde es vor allem während der oberirdischen Kernwaffenversuche in den 50er und 60er Jahren in größeren Mengen freigesetzt [5].

6 Barium

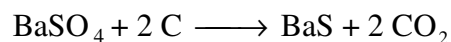
6.1 Vorkommen und Lagerstätten

Barium kommt in der Natur hauptsächlich als *Baryt* (Schwerspat, BaSO_4) und daneben auch als *Witherit* (BaCO_3) vor.

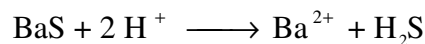
Baryt ist weit verbreitet, es findet sich in hydrothermalen Gängen, als Gangart als Bestandteil von Erzgängen oder in flözartigen Lagern. Die Weltreserven werden auf etwa $1,8 \cdot 10^9$ t geschätzt (Büchel et al. 1999).

6 Abbau und Produktion

Die Gewinnung von Barium vorwiegend in Form von Bariumsulfat liegt zwischen $4 - 6 \cdot 10^6$ t pro Jahr [5]. Baryt dient vor allem als Ausgangsform für andere Bariumsalze. Dabei wird ein feingemahlene Gemisch von Baryt und Kohle auf 600-800 °C erhitzt:



Das dabei entstehende Bariumsulfid wird mit entsprechenden Säuren umgesetzt:



Reines Bariummetall wird am besten durch Reduktion von Bariumoxid mit Aluminium oder Silizium bei 1200 °C im Vakuum gewonnen (Hollemann und Wiberg 1985). Die Weltproduktion von metallischem Barium wird allerdings nur auf 30-40 t geschätzt (Büchel et al. 1999).

6.3 Verwendung

Die Anwendung von reinem Bariummetall beschränkt sich auf wenige Spezialbereiche in der Metallurgie und bei Vakuumanlagen.

Bariumsulfat (BaSO_4) wird wegen seines hohen spezifischen Gewichts zu 90% als Beschwerstoff für Bohrspülungen verwendet. Des Weiteren wird es zu Lithoponen, ein Gemisch von Bariumsulfat und Zinksulfid, verarbeitet, die bei der Herstellung von deckender weißer Farbe benötigt werden.

Auch benötigt man es als Füllmaterial für Papier, in der Pyrotechnik oder zur Herstellung von Schwerspatbeton, welcher als Strahlenschutz dient.

Bariumcarbonat (BaCO_3) wird für Tonziegel und keramische Produkte verwendet, wo es das unerwünschte Ausblühen von Salzen (Na-, Ca-Sulfat) verhindert. In den USA macht dieses Gebiet 30% des Absatzes aus (Büchel et al. 1999). Weiter 30% gehen in die Glasindustrie, wobei es bei der Herstellung bestimmter Gläsern als BaO zugemischt wird. Etwa 20% werden für die Herstellung anderer Bariumverbindungen benötigt.

5 Umweltbelastung und Toxizität

Lösliche Bariumverbindungen sind sehr giftig. Daher sind vor allem in der Metallindustrie Schutzmaßnahmen wichtig. Die gesetzlich maximal zugelassene Arbeitsplatzkonzentration bei $0,5 \text{ mg/m}^3$ [5].

Das Eh-pH-Diagramm für das System Ba-S-O-H-C (Abb. 3) zeigt, dass Barium in der Natur nur bei einem sehr niedrigen pH-Wert in gelöster Form als Ba^{2+} vorkommt.

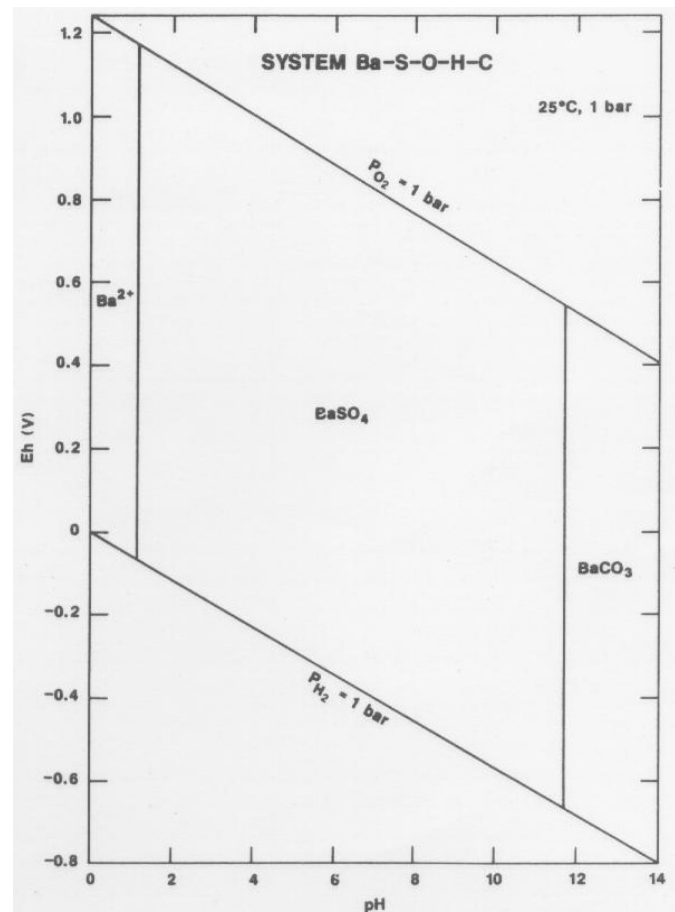


Abb. 4: Eh-pH-Diagramm für das System Ba-S-O-H-C, aus Brookins (1995)

7 Radium

7.1 Vorkommen und Lagerstätten

Radium ist ein radioaktives Zerfallsprodukt von $^{238}_{92}\text{U}$. Das Uran kommt natürlich in der Pechblende als UO_2 vor. Dort beträgt der Radiumgehalt 0,34 g je 1000 kg Uran. $^{226}_{88}\text{Ra}$ ist das langlebigste Radium-Isotop mit einer Halbwertszeit von 1600 Jahren.

7.2 Abbau und Produktion

Die Aufarbeitung der Pechblende auf Radium geschieht durch Ausfällen von RaSO_4 nach Zusatz von BaSO_4 . Das metallische Radium lässt sich aus der Lösung elektrolytisch an einer Quecksilberkathode als Amalgam abscheiden und hinterbleibt beim Erhitzen des Amalgams auf 400-700 °C in einer Wasserstoffatmosphäre als weiß glänzendes Metall.

7.3 Verwendung

Die Bedeutung von Radium ist im Gegensatz zu früher erheblich gesunken. Bis in die 50er Jahre wurde es in der Krebstherapie und in Fluoreszenzfarben verwendet. In beiden Einsatzbereichen spielt es heute keine Rolle mehr, da es durch billigere oder weniger giftige Substanzen ersetzt wurde.

7.5 Umweltbelastung und Toxizität

Alle bis jetzt bekannten 25 Isotope des Radiums sind radioaktiv und teils α -, teils β -Strahler. Radium wird heutzutage kaum mehr genutzt und dafür künstlich angereichert, dennoch tritt es in geringen Mengen fast überall in der Umwelt auf. Es handelt sich um eine natürliche Radioaktivität, die bei allen Elementen der Uran-Zerfallsreihe zu beobachten ist. Diese Elemente gelangen in die Nahrungskette und finden sich auch im Trinkwasser. Nach einer vom Bundesamt für Strahlenschutz veröffentlichten Studie [1] über die natürliche Radioaktivität von Mineralwässern lagen alle untersuchten deutschen Produkte unterhalb des WHO-Dosisrichtwertes für Trinkwasser von 0,1 mSv/Jahr. Das Radionuklid Radium-228 wird allerdings aufgrund seiner hohen Radiotoxizität im Gegensatz zu anderen natürlichen beschrieben.

8 Zusammenfassung

Trotz der in Kapitel 1 dargestellten Gemeinsamkeiten der Erdalkalimetalle sind diese hinsichtlich deren Vorkommen, ihrem Abbau, ihrer Verarbeitung und ihrer Verwendung zum Teil sehr verschieden. Die einzelnen Erdalkalimetalle kommen mit unterschiedlichen Häufigkeiten vor. Dementsprechend kommt diesen auch eine unterschiedliche Bedeutung für den Menschen zu. Während Calcium und Magnesium für Lebewesen lebensnotwendig sind, wirken Beryllium, Strontium, Barium von schwach bis stark toxisch. Radium und Sr-90 sind sogar radioaktiv.

Auch finden die Verbindungen von Calcium und Magnesium für den Menschen am meisten Verwendung:

Calcium übersteigt mit einem Abbau von jährlich $3 \cdot 10^9$ t Calciumcarbonat die anderen Erdalkalimetalle. Magnesium findet noch nicht ganz so viel Anwendung, dafür werden die Bedingungen für Ver- und Bearbeitung ständig zu verbessert. Während Strontium und Barium nur sehr begrenzt eingesetzt werden, kommt Beryllium eine zunehmende Bedeutung zu. Radium hat derzeit für den Menschen nur wenig Nutzen.

9 Literaturverzeichnis

- Bahadir, M. (Hrsg.): Springer Umweltlexikon. Springer-Verlag Heidelberg, 1995
- Brookins, D. G.: Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, 1995
- Büchel, K. H., Moretto, H.-H., Woditsch, P.: Industrielle anorganische Chemie. Wiley -VCH Verlag Weinheim, 1999
- Kainer, K. U.: Magnesium - Alloys and Technologies. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2003
- Knoblauch, H., Schneider, U.: Bauchemie, 4. Aufl.. Werner-Verlag Düsseldorf, 1995
- Grew, E. S.: Beryllium – Mineralogy, Petrology, and Geochemistry; Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 50. Mineralogical society of America, 2002
- Holleman, A. F., Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 100. Aufl.. Walter de Gruyter Verlag, 1985
- Petraschek, W. E., Pohl, W.: Lagerstättenlehre, 3. Aufl.. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1982

Internetquellen:

- [1] <http://www.bfs.de/ion/nahrungsmittel>
- [2] <http://minerals.usgs.gov/minerals>
- [3] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/beryllium/100798.pdf>
- [4] <http://www.erklein.de/datenbank/pse/be.html>
- [5] <http://www.uniterra.de/rutherford/hg2.htm>
- [6] <http://www.intlmag.org>
- [7] <http://www.tu-clausthal.de/presse/TUContact/3-2801.html>
- [8] <http://www.ruby.chemie.uni-freiburg.de-Vorlesung>
- [9] <http://pubs.usgs.gov/circ/c1196p/>
- [10] <http://ww2.mcgill.ca/biology/undergrad/c441b/lect07/picurve.htm>