

Springer Reference

Hermann Sicius

# Handbuch der chemischen Elemente

**Physiologische Wirkung und Toxizität** Ruthenium hat wie andere Platinmetalle keine biologische Funktion, kommt also im menschlichen und tierischen Körper nicht vor. Dagegen hemmen einige Komplexe des Rutheniums das Wachstum von Krebszellen. Grund hierfür ist, dass Komplexe des Rutheniums (meist in der Oxidationsstufe +2) relativ inert sind und ohne den Wirkstoff zerstörende Ligandenaustauschreaktion den Ort im Körper erreicht, an dem sie wirken sollen. Außerdem kann das Rutheniumatom in manchen Fällen das an Eiweißmoleküle gebundene Eisenatom ersetzen. Gegenwärtig sind jedoch alle die Arbeiten noch Gegenstand der Forschung; ebenso die Untersuchungen auf eine mögliche Eignung von Rutheniumverbindungen zur Bekämpfung der Malaria (Allardyce und Dyson 2001; Antonarakis und Emadi 2010).

#### Patente

(Weitere aktuelle Patente siehe <https://worldwide.espacenet.com>)

- K. Takenaka und Y. Okamoto, Ruthenium oxide and method for producing ruthenium oxide (University of Nagoya, National University Corp., US 2019 031528 A1, veröffentlicht 31. Januar 2019)
- W. Baratta und S. Baldino, Monocarbonyl ruthenium and osmium catalysts (Università degli studi di Udine; Innovation Factory srl, US 2019030522 A1, veröffentlicht 31. Januar 2019)
- C.-Y. Wong und H.-S. Lo, Ruthenium complex for use in nitrite detection (University of the City of Hong Kong, US 2019017980 A1, veröffentlicht 17. Januar 2019)
- F. Peng, Superfine hydrated ruthenium dioxide production plant (Chengdu Meng Te Si Technology Co., Ltd., AU 2018 101748 A4, veröffentlicht 3. Januar 2019)
- D. Y. Kim und J.-S. Na, Depositing ruthenium layers in interconnect metallization (Lam Research Corp., WO

2018226754 A1, veröffentlicht 13. Dezember 2018)

- V. Thiel und M. Stemmler, Method for producing particulate rhenium (Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, SG 11201807335V A, veröffentlicht 29. November 2018)
- K. Kawakubo, Ruthenium oxide powder, composition for thick film resistor, paste for thick film resistor, and thick film resistor (Sumitomo Metal Mining Co., TW 201840484 A, veröffentlicht 16. November 2018)

### 5.3 Osmium

**Geschichte** Osmium wurde schon 1804 und noch vor Ruthenium entdeckt. Tennant isolierte es aus dem Rückstand, der nach dem Auflösen von Platin in Königswasser in diesem zurückbleibt. Namensgebend war der faulig-stechende Geruch des Osmium-VIII-oxids ( $\text{OsO}_4$ ), das hierbei in Spuren gebildet wurde.

Zuerst verwendete man es Anfang des 20. Jahrhunderts neben Wolfram als Material in Glühfäden („Osram“). Osmium hat aber neben seinem hohen Preis den Nachteil, dass es spröde ist und somit nicht zu Fäden gezogen werden kann. Man versuchte diesen Nachteil durch Aufspritzen einer organischen, osmiumhaltigen Paste auf die aus Wolfram bestehende Glühwendel und folgendes Abbrennen der organischen Bestandteile zu umgehen. Hieraus resultierten aber wieder Nachteile in der Praxis, so dass die Anwendung von Osmium in Glühlampen wenig später endgültig aufgegeben wurde, zuerst zugunsten von Tantal, später von Wolfram.

Der englische Chemiker **Smithson Tennant** (\* 30. November 1761 Selby; † 22. Februar 1815 Boulogne-sur-Mer) studierte ab 1781 Medizin an der Universität Edinburgh, zwei Jahre später auch Chemie,

Mathematik und Botanik in Cambridge. 1796 wurde er in Medizin promoviert, führte schon davor viele Reisen innerhalb Europas durch und lebte ab Ende des 18. Jahrhunderts auf seinem Gutshof in der Grafschaft Somerset. Tennant verstarb 1815 im Alter von 54 Jahren bei einem Unfall.

Ihm und Wollaston gelang der Nachweis, dass Diamant nur eine Modifikation des Elements Kohlenstoff ist. Er entdeckte 1804 Iridium und Osmium in den unlöslichen Rückständen, die beim Auflösen von Platinerz in Königswasser anfallen. (1803, ein Jahr zuvor, hatte Wollaston schon Rhodium und Palladium in Platinerzen entdeckt). Nach Tennant ist das Mineral Tennantit benannt. Er war Mitglied der Royal Society of Chemistry und einer ihrer Preisträger (Copley Medal).

**Vorkommen** Das sehr seltene Osmium ist fast immer mit anderen Platinmetallen vergesellschaftet. Daneben findet man es meist elementar (gediegen) oder legiert mit Iridium („Osmiridium“ oder „Iridosmium“), aber auch in chemisch gebundener Form als Sulfid, Selenid oder Tellurid. Meist dienen die primären Lagerstätten zur Produktion des Elements, dies sind Kupfer-, Nickel-, Chrom- oder Eisenerze, in denen geringe Mengen an Platinmetallen in chemisch gebundener Form vorkommen. Bedeutende Vorkommen sind diejenigen in Südafrika (Witwatersrand), Kanada (Ontario) und Russland (Ural).

Darüber hinaus enthalten die sekundären Lagerstätten sehr geringe Mengen Osmium und andere Platinmetalle in gediegener Form; diese findet man beispielsweise in Indonesien, Kolumbien, Russland und Äthiopien.

**Gewinnung** Ausgangsmaterial für die aufwändige Gewinnung des Osmiums sind edelmetallhaltige Erze oder Anodenschlämme, die bei der Produktion von Nickel oder Gold anfallen. Zunächst löst man das Erz in Königswasser, wobei Gold, Palladium und Platin aufgelöst werden. Die anderen Platinmetalle und sogar Silber bleiben zurück.

Letzteres wird faktisch aber zu wasserunlöslichem Silber-I-chlorid umgesetzt, das man danach im sauren Milieu (Salpetersäure) durch Zugabe von Blei-II-carbonat in leicht lösliches und ausschleusbares Silbernitrat umwandeln kann.

Rhodium setzt man durch Schmelzen mit Natriumhydrogensulfat zu Rhodiumsulfat um, das ausgewaschen wird. Aufschmelzen des verbleibenden Rückstandes mit Natriumperoxid löst Osmium und Ruthenium, Iridium als „edelstes“ Platinmetall bleibt erneut ungelöst zurück. Einleiten von Chlorgas in die osmium- und rutheniumhaltige Lösung ergibt die flüchtigen Verbindungen Osmium-VIII- und Ruthenium-VIII-oxid, von denen sich nur ersteres in alkoholischer Natronlauge löst. Diese Lösung trennt man ab, fällt Osmium durch Zugabe von Ammoniumchlorid als Komplex (Tetrammin-Osmium-VI-dioxiddichlorid), den man schließlich mit Wasserstoffgas zu metallischem Osmium reduziert. Die weltweit jährlich produzierte Menge des Metalls ist mit rund 100 kg extrem gering.

### Eigenschaften

*Physikalische Eigenschaften:* Metallisches Osmium hat von allen bisher bekannten und nicht radioaktiven Elementen mit  $22,59 \text{ g/cm}^3$ , knapp vor Iridium mit  $22,56 \text{ g/cm}^3$ , die höchste Dichte (s. Tab. 3) und ist ein stahlblau glänzendes Schwermetall mit hexagonal-dichtester Kristallstruktur (Arblaster 1989; Schubert 1974). Weitere Superlative sind der höchste Schmelz- bzw. Siedepunkt aller Platinmetalle (Arblaster 2005) sowie das mit 462 GPa höchste Kompressionsmodul aller bekannten Elemente und Verbindungen (Minkel 2002). Supraleitend wird es erst unterhalb einer Temperatur von  $-272,39 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die sieben natürlich vorkommenden Isotope des Osmiums haben Massenzahlen zwischen 184 und 192, wobei  $^{192}_{76}\text{Os}$  mit einem Anteil von 40,8 % das am häufigsten auftretende Isotop ist. Das einzige radioaktive der natürlich vorkommenden Isotope ist  $^{186}_{76}\text{Os}$ , allerdings weist es eine mit  $>2 \cdot 10^{15} \text{ a}$  äußerst lange Halbwertszeit auf. Die nur auf künstlichem Weg zugänglichen Isotope  $^{185}_{76}\text{Os}$  bzw.  $^{191}_{76}\text{Os}$  dienen in der Medizin als Tracer, da ihre Halbwertszeiten mit 96,6

**Tab. 3** Vorkommen, physikalische und chemische Eigenschaften von Osmium

Symbol:	Os		
Ordnungszahl:	76		
CAS-Nr.:	7440-04-2		
Aussehen:	Blaugrau glänzend	Osmium (Druse), Periodictable.ru 2016	Osmium-Pellets, Onyxmet 2018
Entdecker, Jahr	Tennant (England), 1804		
Wichtige Isotope [natürliches Vorkommen (%)]	Halbwertszeit (a)	Zerfallsart, -produkt	
$^{188}_{76}\text{Os}$ (13,3)	Stabil	—	
$^{189}_{76}\text{Os}$ (16,1)	Stabil	—	
$^{190}_{76}\text{Os}$ (26,4)	Stabil	—	
$^{192}_{76}\text{Os}$ (40,8)	Stabil	—	
Massenanteil in der Erdhülle (ppm):	0,01		
Atommasse (u):	190,23		
Elektronegativität (Pauling ♦ Allred&Rochow ♦ Mulliken)	2,2 ♦ K. A. ♦ K. A.		
Normalpotenzial: $\text{OsO}_4 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{Os} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (V)	0,85		
Atomradius (berechnet) (pm):	130 (185)		
Van der Waals-Radius (pm):	Keine Angabe		
Kovalenter Radius (pm):	128		
Ionenradius ( $\text{Os}^{4+}/\text{Os}^{3+}$ , pm)	67/81		
Elektronenkonfiguration:	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^6 6s^2$		
Ionisierungsenergie (kJ/mol), erste ♦ zweite:	840 ♦ 1600		
Magnetische Volumenssuszeptibilität:	$1,5 \cdot 10^{-5}$		
Magnetismus:	Paramagnetisch		
Kristallsystem:	Hexagonal		
Elektrische Leitfähigkeit ( $[\text{A}/(\text{V} \cdot \text{m})]$ , bei 300 K):	$1,09 \cdot 10^7$		
Elastizitäts- ♦ Kompressions- ♦ Schermodul (GPa):	551 ♦ 462 ♦ 222		
Vickers-Härte ♦ Brinell-Härte (MPa):	Keine Angabe ♦ 3740		
Mohs-Härte	7,0		
Schallgeschwindigkeit (longitudinal, m/s, bei 293,15 K):	4940		
Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ , bei 293,15 K)	22,59		
Molares Volumen ( $\text{m}^3/\text{mol}$ , im festen Zustand):	$8,42 \cdot 10^{-6}$		
Wärmeleitfähigkeit $[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ :	88		
Spezifische Wärme $[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ :	24,7		
Schmelzpunkt ( $^\circ\text{C}$ ♦ K):	3033 ♦ 3306		
Schmelzwärme (kJ/mol)	31,8		
Siedepunkt ( $^\circ\text{C}$ ♦ K):	5012 ♦ 5285		
Verdampfungswärme (kJ/mol):	678		

bzw. 15 d sehr kurz sind. Rhenium-Osmium-Chronometer nutzen das Mengenverhältnis des durch  $\beta^-$ -Zerfall von  $^{187}_{75}\text{Re}$  gebildeten  $^{187}_{76}\text{Os}$  zu  $^{188}_{76}\text{Os}$  zur Altersbestimmung von Eisenmeteoriten (Brick et al. 1991).

*Chemische Eigenschaften:* Osmium ist als Edelmetall äußerst reaktionsträge und reagiert direkt nur mit Fluor, Chlor und Sauerstoff. Kompaktes Osmium verbrennt in Sauerstoff erst bei Rot- bzw. Gelbglut, aber das fein verteilte Metall

bildet schon beim Stehenlassen an der Luft und bei Raumtemperatur in Spuren hochgiftiges *Osmium-VIII-oxid* ( $OsO_4$ ). In nicht oxidierenden Mineralsäuren sowie kaltem Königswasser ist Osmium unlöslich, aber heiße konzentrierte Salpeter- oder Schwefelsäure sowie geschmolzenes Natriumperoxid oder Kaliumchlorat greifen es an.

### Verbindungen

**Chalkogenverbindungen** Das sehr giftige *Osmium-VIII-oxid* ( $OsO_4$ ) stellt man durch direkte Oxidation metallischen Osmiums oder durch Oxidation osmiumhaltiger Lösungen mit Salpetersäure oder Natriumperoxidisulfat/Schwefelsäure her. Die blassgelben Kristalle monokliner Struktur (Dichte:  $4,9 \text{ g/cm}^3$ ) schmelzen bereits bei einer Temperatur von  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ; die Flüssigkeit siedet bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  (Brauer 1981, S. 1634). Neben Perxenaten und Ruthenium-VIII-oxid ist Osmium-VIII-oxid die einzige Verbindung, in der ein Element in der Oxidationsstufe +8 auftritt (Abb. 26a, b).

Wegen seiner Flüchtigkeit wird es vom Menschen leicht eingeatmet, der so ein Schwermetall im Körper aufnimmt. Die größte Gefahr geht aber von seiner leicht erfolgenden Reduktion zu schwarzem Osmium-IV-oxid aus, die, wenn der/die Betreffende keinen geeigneten Augenschutz trägt, schon auf der Netzhaut der Augen stattfindet und einen dauerhaften Verlust des Sehvermögens bewirken kann.

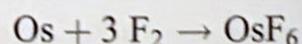
Osmium-VIII-oxid ist nur wenig löslich in Wasser, aber gut in Tetrachlorkohlenstoff. Es wirkt stark oxidierend und reagiert teils heftig mit reduzierenden und brennbaren Stoffen, durch die es meist zu schwarzem Osmium-IV-oxid reduziert wird. Als Katalysator zusammen mit den als Oxidationsmittel dienenden Wasserstoffperoxid oder N-Methylmorpholin-N-oxid eingesetzt, bewirkt es die stereoselektive Oxidation von Alkenen zu cis-Diolen (Van Rheenen et al. 1978).

Das bei einer Temperatur von  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Zersetzung schmelzende *Osmium-IV-oxid* ( $OsO_2$ ) ist durch Reduktion von Osmium-VIII-oxid mit einer Mischung aus Stickstoff und Wasserstoff oder durch Schmelzen von *Kaliumhexachloroosmat* ( $K_2OsCl_6$ ) mit Natriumcarbonat zugänglich (Brauer 1981, S. 1745; Thiele und Woditsch 1969). Der schwarze, in Wasser kaum lösliche

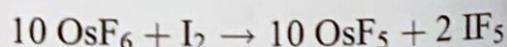
und im Rutilgitter kristallisierende, auch in Form langer Einkristalle erhältliche Feststoff (Rogers et al. 1972; Yen 2004; Boman et al. 1970) oxidiert bereits an der Luft langsam zu Osmium-VIII-oxid und ist in fein verteiltem Zustand sogar pyrophor. Es ist aber nicht toxisch wie Osmium-VIII-oxid (Smith et al. 1974). Die Verbindung zeigt eine elektrische Leitfähigkeit, die der von Metallen sehr nahe kommt (Greedan et al. 1968).

*Osmium-IV-sulfid* ( $OsS_2$ ) kommt in natürlichen Lagerstätten sehr selten als metallisch glänzendes, graues Mineral Erlichmanit der Mohs-Härte 5 vor. Die Verbindung kann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Lösung eines Osmium-IV-salzes oder -komplexes als grauschwarzer Feststoff ausgefällt werden (Cali 1964, S. 92). Die Verbindung ist ebenso wie ihre höheren Homologen *Osmium-IV-selenid* ( $OsSe_2$ ) und *Osmium-IV-tellurid* ( $OsTe_2$ ) ein Halbleiter.

**Halogenverbindungen** *Osmium-VI-fluorid* ( $OsF_6$ ) ist ein gelber, mit orthorhombischer Struktur kristallisierender Feststoff der Dichte  $5,1 \text{ g/cm}^3$  (Drews et al. 2006). Im Kristallgitter liegen oktaedrische  $OsF_6$ -Einheiten vor. Die sehr hydrolyseempfindliche Verbindung schmilzt bzw. siedet bei Temperaturen von  $33,4$  bzw.  $47,5 \text{ }^\circ\text{C}$  und wird durch Umsetzung des Metalls mit überschüssigem Fluorgas bei Temperaturen um  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt:



Osmium-VI-fluorid kann man mit in Iod-V-fluorid gelöstem Iod in der Wärme zu *Osmium-V-fluorid* ( $OsF_5$ ) reduzieren (Brauer 1975, S. 283; Singh 2007, S. 307):

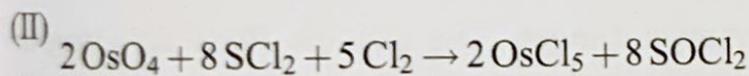
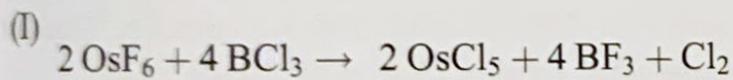


Jenes ist ein blaugrüner, monoklin kristallisierender, ebenfalls gegenüber Hydrolyse anfälliger Feststoff, der bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt. Diese verfärbt sich bis zu ihrem Siedepunkt bei  $225 \text{ }^\circ\text{C}$  ins Blaue. Im Kristallgitter befinden sich kantenverknüpfte  $OsF_5$ -Tetramere (Alsfasser et al. 2007).

*Osmium-IV-fluorid* ( $OsF_4$ ) ist entweder durch Reduktion von Osmium-VI-fluorid mit Wolframhexacarbonyl (Singh 2007, S. 307), durch Fluor-

rierung von Osmium mit unterschüssigem Fluor (Leddicotte 1961), durch Reduktion von gelöstem Osmium-V-fluorid (Cotton 1997, S. 5) oder durch Umsetzung von Hexafluoroosmat  $[\text{OsF}_6]^{2-}$  mit in Fluorwasserstoff gelöstem Arsen-V-fluorid zugänglich (Hartley 2013). Der gelbe, bei einer Temperatur von 230 °C schmelzende Feststoff wird durch Wasser schnell hydrolysiert (Haynes 2015) und besitzt eine Polymerstruktur, die isomorph zu der anderer Tetrafluoride der Platinmetalle ist (Johnson 1977, S. 321).

*Osmium-V-chlorid* ( $\text{OsCl}_5$ ) ist ein schwarzer, in dimeren Einheiten kristallisierender Feststoff vom Schmelzpunkt 160 °C. Die Substanz ist in unpolaren Lösungsmitteln schlecht, in Phosphoroxidchlorid aber gut löslich (Burns und O'Donnell 1979). Man gewinnt es durch Umhalogenierung aus Osmium-VI-fluorid und Bortrichlorid (I) oder aus Osmium-VIII-oxid, Schwefel-II-chlorid und Chlor (II, Denicke und Lößberg 1980):



Im Kristallgitter des rotbraunen *Osmium-IV-chlorids* ( $\text{OsCl}_4$ ) liegen kantenverknüpfte  $\text{OsCl}_6$ -Oktaeder vor (Janiak et al. 2012), die linear und in kubischen Elementarzellen angeordnet sind (Cotton und Rice 1977). Die Verbindung der Dichte 4,5 g/cm<sup>3</sup> sublimiert bei Temperaturen um 450 °C (MacIntyre 1992). Sie ist in polaren protischen Lösungsmitteln wie Wasser, Mineralsäuren und Ethanol gut löslich, zersetzt sich aber in Salzsäure schnell. Die in der Nähe des Sublimationspunktes

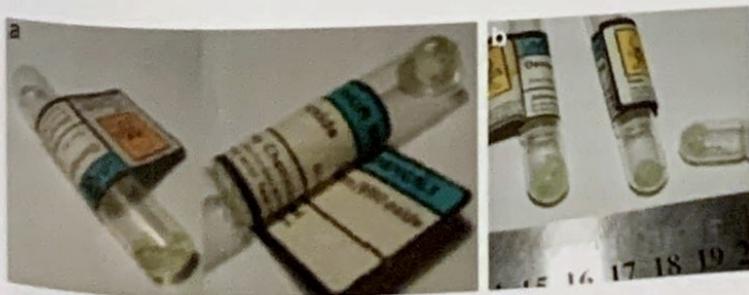
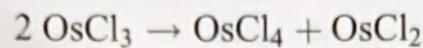


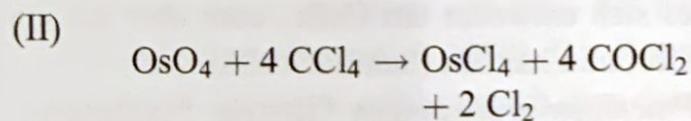
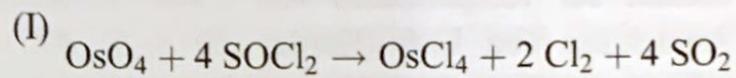
Abb. 26 a Osmium-VIII-oxid, eingeschmolzen in einer Ampulle (Hiller 2009). b Osmium-VIII-oxid (Onyxmet 2018)

existierende schwarze, orthorhombisch aufgebaute Hochtemperaturmodifikation (Machmer 1967) verflüchtigt sich unter Bildung gelber Dämpfe (Bauer und Ruthart 2013).

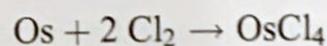
Man kann Osmium-IV-chlorid auf verschiedenen Wegen darstellen. Entweder erhitzt man *Osmium-III-chlorid* ( $\text{OsCl}_3$ ) im Vakuum auf Temperaturen um ca. 500 °C, wobei Disproportionierung eintritt (Singh 2007, S. 307):



Oder man erhitzt Osmium-VIII-oxid mit Thionylchlorid (I) oder Tetrachlorkohlenstoff (II, MacIntyre 1992):



Auch „einfaches“ Chlorieren von Osmium bei etwa 700 °C ergibt das gewünschte Produkt (Ruff und Bornemann 1910):



Bei letzterer Reaktion entsteht auch das braunschwarze, hygroskopische *Osmium-III-chlorid* ( $\text{OsCl}_3$ ), das man in umso besserer Ausbeute, jedoch stets im Gemisch mit  $\text{OsCl}_4$ , erhält, je schneller der Dampf abgekühlt wird. Diese Verbindung schmilzt bei einer Temperatur von 450 °C, ist leicht löslich in Wasser (Bauer und Ruthart 2013) und dient zur Synthese anderer Osmiumverbindungen (Eagleson 1994, S. 760; Perry 2011, S. 303).

*Osmium-II-chlorid* ( $\text{OsCl}_2$ ) entsteht bei der Disproportionierung von Osmium-III-chlorid bei Temperaturen um 500 °C und im Vakuum. Es ist ein dunkelbrauner, Wasser anziehender Feststoff, der aber kaum löslich in Wasser und auch sonst chemisch ziemlich inert ist (Leddicotte 1961, S. 5). Die Substanz dient als Katalysator für die Herstellung von Trialkylaminen (MacIntyre 1992, S. 221).

*Osmium-IV-bromid* ( $OsBr_4$ ) gewinnt man durch Reaktion von Osmium mit Brom unter Druck bei hoher Temperatur. Alternativ stehen die Darstellung aus Osmium-IV-chlorid und Brom, ebenfalls im Autoklaven, oder das Kochen von in Ethanol gelöstem Bromwasserstoff und Osmium-VIII-oxid als Alternativen zur Verfügung (Cotton 1997, S. 5). Der schwarze Feststoff zersetzt sich an seinem Schmelzpunkt von 350 °C zu Oxidbromiden des Osmiums (Greenwood und Earnshaw 2012, S. 1083).

Das bei einer Temperatur von 340 °C unzerfällt schmelzende, dunkelgraue und nahezu wasserunlösliche *Osmium-III-bromid* ( $OsBr_3$ ) erhält man durch thermischen Abbau von Osmium-IV-bromid bei Temperaturen von >300 °C unter Ausschluss von Luft (Hartley 2013, S. 475). Allerdings ist noch nicht abschließend geklärt, ob es sich entweder um  $OsBr_3$  oder aber um ein Oxidbromid handelt (Schäfer 1986).

*Pnictogenverbindungen* Gängige Synthesewege zur Herstellung isolierbarer *Osmiumnitride* sind noch unbekannt. Lediglich Komplexe, die Osmium-Kationen und nitridischen Stickstoff enthalten, wurden bisher erhalten, so der planar-quadratisch strukturierte Osmium-IV-nitrido-Komplex  $OsN(PNP)$  [ $PNP=N(CH_2CH_2P(tBu)_2)_2$ ], den man durch Deprotonierung des Hydridokomplexes  $Os(N)H(PNP)^+$  erhalten kann (Schendzielorz et al. 2016). Die Verbindung ist reaktiv, das Stickstoffatom reagiert gleichermaßen mit Elektrophilen ( $SiMe_3Br$ ) und Nukleophilen ( $PMe_3$ ).

Das halbleitende *Osmiumphosphid* ( $OsP$ ) setzt man vereinzelt in Laserdioden ein.

*Sonstige Verbindungen* Synthetisch hergestelltes *Osmiumcarbid* ( $OsC$ ) kristallisiert in einer Nickelarsenid-Struktur; dies ist aber noch nicht abschließend bestätigt, denn auch andere mögliche Strukturen können die mechanische Stabilität der Verbindung erklären (Tian et al. 2008). Andere Autoren verweisen auf eine Wolframcarbid-ähnliche Struktur.

Mittels Molekularstrahlen konnten dünne Filme von *Osmiumsiliciden* ( $OsSi_2$  und  $Os_2Si_3$ ) erzeugt werden. Beide Verbindungen sind Halbleiter mit Bandlücken von 1,4–1,8 eV ( $OsSi_2$ ) und 0,95 eV ( $Os_2Si_3$ ) (Cottier et al. 2006 und dort zitierte Literatur). Die Bandlücke von  $Os_2Si_3$  soll

direkt sein, was die Verbindung für Anwendungen in der Elektronik prädestinieren würde.

*Osmiumboride* haben eine große Härte und somit eine sehr geringe Kompressibilität, was mit der hohen Elektronendichte des Osmiumatoms und der starken kovalenten Bindungen zwischen Bor- und Osmiumatomen erklärt wird (Cumberland et al. 2005). Jedoch sind diese Materialien nicht superhart wie zuvor angenommen (Hebbache et al. 2006). Die Verbindungen stellt man durch Erhitzen einer aus Magnesiumdiborid und Osmium-III-chlorid bestehenden Mischung bei ca. 1000 °C her, entweder im Vakuum oder in Inertgasatmosphäre (Cumberland et al. 2005).

Man kennt  $OsB$ ,  $Os_2B_3$  und  $OsB_2$ , von denen die ersten zwei hexagonal im Gittertyp des Rheniumdiborids kristallisieren. Ursprünglich bezeichnete man die Kristallstruktur auch des Osmiumdiborids als hexagonal (Kempter und Fries 1961), korrigierte dies später aber auf orthorhombisch (Roof und Kempter 1962). In jüngerer Zeit konnte auch eine Modifikation mit hexagonaler Struktur dargestellt werden (Xie et al. 2014).

**Anwendungen** Der aktuelle Preis für Osmium ist sehr hoch und erfuhr während der vergangenen Jahre eine ständige Steigerung. Ein nahezu aktueller Preis (Juli 2018) für 1 g Osmium beläuft sich auf netto ca. 1000 CHF(!). Für das in nur sehr geringen Mengen produzierte Element gibt es wenige technische Anwendungen. Neuerdings stellt man aus hochreinem Osmium Schmuck her und einzelne, mehr als 100.000 € kostende Designeruhren enthalten Zifferblätter aus Osmium. Darüber findet es sich in sehr geringer Menge in Schreibkugeln -teurer- Kugelschreiber, in elektrischen Kontakten und medizinischen Implantaten wie etwa künstlichen Herzklappen.

**Analytik** Über die – sehr gefährliche und nicht eindeutige – Identifikation des Osmiums über den Geruch seines Tetroxids ( $OsO_4$ ) verläuft der nasschemische Nachweis derart, dass man die osmiumhaltige Substanz auf ein mit einer wässrigen Lösung von Benzidin- oder Kaliumhexacyanoferrat getränktes Filterpapier aufbringt. Das in Spuren in der Probe enthaltene Osmium-VIII-oxid führt zur Verfärbung des

Benzidins nach violett und des Kaliumhexacyanoferrat nach hellgrün.

Zur quantitativen Analyse stehen die Voltammetrie, Massenspektrometrie, Plasma-Atomabsorptionsspektroskopie und Polarografie zur Verfügung.

**Physiologie und Toxizität** Neben massiven Augenschädigungen ruft Osmium-VIII-oxid, wenn es eingeatmet wird, starke Lungenreizung mit eventueller Bildung eines Ödems hervor. Selbst Osmiumpulver bildet beim Stehenlassen an der Luft bereits in Spuren dieses Oxids, daher ist Vorsicht beim Arbeiten mit Metallstaub geboten.

#### Patente

(Weitere aktuelle Patente siehe <https://worldwide.espacenet.com>)

- Z. Yao und J. Wang, New method for osmium powder purification (Nanjing Dong Rui Platinum Co., Ltd.; privat, CN 108660323 A, veröffentlicht 16. Oktober 2018)
- Z. Wei, Ruthenium or osmium-based complex catalysts (Arlanxo Deutschland GmbH, US 2018290134 A1, veröffentlicht 11. Oktober 2018)
- M. Zhang und L. Qin, Method for determination of osmium and ruthenium in ore by alkali fusion distillation-plasma mass spectrometry (Xian Center of Geological Survey, CN 107860815 A, veröffentlicht 30. März 2018)
- L. Ma und J. Wang, Method of separating rhenium and/or osmium from crude oil (University of Tianjin, CN 107702953 A, veröffentlicht 16. Februar 2018)
- J. Yuan und J. Gong, Method for extracting osmium, iridium and ruthenium to be directly processed into corresponding compounds (Luxi Kuobo Precious Metals Ltd., CN 107502739 A, veröffentlicht 22. Dezember 2017)
- S. J. Lippard und K. Suntharalingam, Compositions and methods comprising osmium for the treatment of cancers

(Massachusetts Institute of Technology, US 2017233422 A1, veröffentlicht 17. August 2017)

Y. Long und C. Zou, Novel ternary osmium-rhenium diboride ( $\text{Os}_{1-x}\text{Re}_2\text{B}_2$ ) hard material and preparation method thereof (Guangdong University of Technology, CN 107043260 A, veröffentlicht 15. August 2017)

## 5.4 Hassium

**Geschichte** Erstmals gelang 1984 dem Forscherteam des GSI Helmholtzzentrums für Schwerionenforschung die Erzeugung einzelner Atome des Hassiums durch Beschuss von Blei- mit Eisennukliden (Münzenberg et al. 1984). Die Benennung des neuen Elements erfolgte nach dem deutschen Bundesland Hessen (lat.: Hassia), in dem Darmstadt liegt.

Der schwedische Physiker **Karl Manne Georg Siegbahn** (\* 3. Dezember 1886 Örebro; † 26. September 1978 Stockholm) begann sein Physikstudium 1906 an der Universität Lund und wurde 1911 dort auch promoviert. Nach seiner Promotion wurde er Dozent und 1915 Assistenzprofessor im Institut von Prof. Johannes Rydberg. Nach dessen Tod 1919 übernahm er dessen Lehrstuhl. 1923 wechselte Siegbahn an die Universität Uppsala und erhielt seitens der Königlich-Schwedischen Akademie der Wissenschaften 1937 die Ernennung zum Forschungsprofessor. Von 1938 bis 1947 war er Präsident der International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP).

Seit seiner Zeit als Dozent forschte Siegbahn auf dem Gebiet der Röntgenspektroskopie, deren Messtechnik und -verfahren er deutlich verbesserte. Die gleichzeitig entwickelte Quantenmechanik, deren Schwerpunkt damals auf der Beschreibung des schalenförmigen Aufbaus der Elektronen-