



Elementares Fluor F₂ in der Natur – In-situ-Nachweis und Quantifizierung durch NMR-Spektroskopie**

Jörn Schmedt auf der Günne, Martin Mangstl und Florian Kraus*

Fluor, F₂, ist das reaktivste chemische Element. Um es sicher zu handhaben, sind sowohl experimentelle Expertise, als auch spezielle Apparaturen nötig. Fluor reagiert unter geeigneten Bedingungen mit jedem Element, außer den leichten Edelgasen He und Ne, und jeder Verbindung mit Ausnahme von bereits hoch oxidierten Fluoriden wie CaF₂ oder UF₆. Daher ist die gängige Lehrmeinung praktisch jeder chemischen Grundvorlesung und von Fachbüchern der allgemeinen und anorganischen Chemie,^[1-3] dass Fluor in der Natur nur als Fluoridion, gebunden in den Mineralien Fluorapatit, Kryolith oder Fluorit, vorkommt. Seit beinahe 200 Jahren besteht jedoch ein kaum beachteter, recht kontrovers geführter Disput über das natürliche Vorkommen von elementarem F₂. Dieser hat wohl im Jahre 1816 seinen Anfang genommen und bis heute kein Ende gefunden. Hier berichten wir über den ersten direkten In-situ-Nachweis elementaren Difluors in der Natur, das gasförmig in einer Varietät des Minerals Fluorit (CaF₂, Flussspat) inkludiert ist. Mithilfe der Kernresonanzspektroskopie am Festkörper (¹⁹F-MAS-NMR) wurde freies F₂ in „Antozonit“ identifiziert und quantifiziert. Viele Vermutungen über den beim Zerkleinern des Minerals wahrzunehmenden seltsamen Geruch konnten hiermit widerlegt werden.

Der Fluorit (lat. fluere: fließen) wurde seit dem frühen Mittelalter als Flussmittel für eisenbasierte Metallschmelzen verwendet und erstmals von Agricola im Jahre 1530 in diesem Zusammenhang erwähnt.^[4] Schwanhard setzte schon 1670 Mischungen von Flussspat und Schwefelsäure zur künstlerischen Ätzung von Glas ein, und Scheele führte 1771 detaillierte Untersuchungen an Flusssäure und Fluorwasserstoff durch, welche für den Ätzprozess verantwortlich sind.^[5,6] 1810 bemerkte Ampere, dass Flusssäure Wasserstoff sowie ein weiteres Element enthält, für dessen Namen er „phthore“, griechisch für Zerstörung, vorschlug.^[7] Durch viele Versuche, das „phthore“ zu gewinnen, stellte er fest, dass es mit allem reagierte und sich so seiner Isolierung entzog. Auch Davy unternahm mehrere Experimente zur Herstellung von „phthore“ und schlug 1811 „Fluor (Fl)“ als Name vor.^[7,8] Der Name „Fluor“ stand somit schon lange vor seiner eigentlichen Synthese fest. Um 1860 wurde technische Flusssäure verschiedener Konzentrationen für Ätzzwecke kommerzialisiert. Schließlich gelang es Henry Moissan im Jahre 1886, elementares Fluor herzustellen und zu charakterisieren, wofür er 1906 mit dem Nobelpreis geehrt wurde.^[9,10] Eine ausführliche Zusammenfassung der Entdeckung des Fluors kann der Literatur entnommen werden.^[11] Wegen der zentralen Rolle des Fluors bei der Urananreicherung begann man um 1940 mit der industriellen Produktion durch Schmelzflusselektrolyse. 1986, einhundert Jahre nach Moissans Entdeckung gelang Christe die chemische Synthese elementaren Fluors.^[12] Leider führen viele Schul- und Lehrbücher der Chemie dies immer noch als vergebliches Unterfangen auf.

Natürlich vorkommender Flussspat ist selten farblos, sondern wird häufig in gelber, oranger, roter, grüner, blauer und sogar violetter Farbe aufgefunden. Die Gründe der Farbigkeit wurden gut untersucht und können der Literatur entnommen werden.^[13-15] In Wölsendorf (Oberpfalz, Bayern) kommt eine spröde, dunkelviolette oder auch fast schwarze Varietät des Flussspats vor, welche „Stinkspat“, „Stinkfluss“ oder auch „Antozonit“ genannt wird, da beim Zerreissen des Minerals ein starker, unangenehmer Geruch wahrzunehmen ist.^[14,16] Der Fundort dieses „Antozonits“ ist jedoch nicht einzigartig; es sind mehrere Vorkommen weltweit bekannt. So findet er sich beispielsweise auch in Frankreich,^[17-19] Spanien,^[20] Ungarn,^[21] England,^[22] den USA^[23,24] und Canada.^[25-28] All den Fundorten ist jedoch gemeinsam, dass radioaktive Mineralien des Urans, manchmal auch des Thoriums, mit dem „Antozonit“ vergesellschaftet sind. Die dunkle Farbe des „Antozonits“ wird auf Cluster elementaren Calciums zurückgeführt,^[15] welche in Bestrahlungsversuchen an farblosem – sowohl synthetischem als auch natürlich vorkommendem – CaF₂ beobachtet wurden. Bezuglich der für den Geruch beim Zerreissen verantwortlichen Spezies wurden

[*] Priv.-Doz. Dr. F. Kraus

AG Fluorchemie

Department Chemie, Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
E-Mail: fluorchemie@tum.de
Homepage: <http://www.ch.tum.de/fkraus/kraus.html>

Dr. J. Schmedt auf der Günne, M. Mangstl

Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)

[**] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken J.S.a.d.G. für das Emmy-Noether- und F.K. für das Heisenberg-Stipendium. Wir sind weiterhin zu großem Dank verpflichtet: der Dr.-Ing. Leonhard-Lorenz-Stiftung für finanzielle Unterstützung des Projekts, Solvay Fluor für Spenden an F₂, Schott AG für CaF₂-Einkristalle, Prof. H. G. Dill (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover) und B. Weber (Weiden, Oberpfalz) für Literatur und Hilfe, den Stinkspat bei Wölsendorf zu finden, E. Hartl (Freyung, Niederbayern) für erste Stinkspat-Spenden von der Grube Maria, E. Schmidt (Geologie, LMU München) für geologische Karten und Geologenhämmer, P. Woidy und S. A. Baer (Chemie, TU München) für ihre Hilfe beim Graben, U. Madan-Singh (Chemie, TU München) für ihren Einsatz beim Beschaffen der älteren Literatur, Prof. Dr. H. A. Gilg (Geologie, TU München) für hilfreiche Diskussionen, Dr. C. Lierse von Gostomski und G. Grünewald (Radiochemie, TU München) für die Messung der γ -Spektren, Dr. T. Hirata (Nippon Shokubai Co. (Japan)) und A. Monassier (Chemie, TU München) für die Übersetzung japanischer bzw. französischer Manuskripte.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201203515> zu finden.

viele Spekulationen, aber auch chemische Analysen und massenspektrometrische Untersuchungen angestellt. Diese machten Ozon, „Antozon“, Phosphor-, Arsen-, Schwefel-, Selenverbindungen, fluorierte Kohlenwasserstoffe, Iod, Chlor, hypochlorige Säure und schließlich auch das Fluor selbst für den Geruch verantwortlich. Weitere Details sind Abbildung 1 und den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

Manche Arbeitsgruppen argumentierten, dass F_2 erst durch beim Zerschlagen von „Antozonit“ auftretende elektrische Entladungen gebildet werde und daher nicht elementar im Mineral vorliege.^[29,30] Mehrfach bemühte man sich um die Quantifizierung des im „Antozonit“ eingeschlossenen, starken Oxidationsmittels.^[26,31] Chemische Analysen führten zu Gehalten zwischen 0.2 und 0.47 mg des starken Oxidationsmittels pro Gramm „Antozonit“. Da man die eigentlich oxidierende Spezies jedoch nicht identifizierte, wurde ihr Gehalt als „Antozon“ (O^+), Sauerstoff oder Fluor angegeben. Es war aber schon damals offensichtlich,^[26,31] dass ein stärkeres Oxidationsmittel als Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid enthalten sein musste, sodass Singulett-Sauerstoff, Ozon, „Antozon“, oxidierend wirkende Fluoride wie OF_2 und das F_2 selbst als mögliche Kandidaten übrig blieben. Alle Berichte zu möglichen Spezies wurden heftig debattiert, be-

stätigt und wieder widerlegt (siehe die Hintergrundinformationen). Zusammenfassend ist festzuhalten, dass bisher keine analytische Methode in der Lage war, *in situ* die Existenz von F_2 im „Antozonit“ zu zeigen. Stattdessen wurden vielfach Zusammenstellungen und Übersichtsartikel über die für den Geruch verantwortlichen Verbindungen verfasst,^[15,18] der erste im Jahre 1914.^[32] Die Diskussion ging sogar über die wissenschaftliche Fachwelt hinaus und wurde für die Allgemeinheit von Interesse.^[33–35]

Chemisch reiner, synthetischer Fluorid ist eine farblose Verbindung. Er findet aufgrund seiner Beständigkeit, breiten Bandlücke und anderer physikalischen Eigenschaften häufige Anwendung zur Herstellung optischer Komponenten von Hochleistungslasern und Weltraumteleskopen. Da jedoch im CaF_2 Strahlenschäden induziert werden können, wurden zahlreiche Bestrahlungsversuche mit γ -, β - und Laserstrahlung durchgeführt, um die Defektbildung und deren Mechanismen im Kristallgitter aufzuklären. Durch diese Experimente wurde offensichtlich, dass die Farbe von blauem/violettem CaF_2 auf Ca-Cluster zurückgeht. Außerdem wurde bei Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen die Bildung von Gasblasen in CaF_2 beobachtet;^[36–38] das eingeschlossene Gas wurde als elementares F_2 identifiziert.^[37,38] Zieht man nun diese Ergebnisse zur F_2 -Bildung durch künstliche Bestrahlung von farblosem, synthetischem oder natürlich vorkommendem, CaF_2 zum Verständnis heran,^[37,38] so ist es plausibel, dass das Auftreten des „Antozonits“, seine Farbe, sein Geruch beim Zerreiben und seine Morphologie mit natürlichen Einschlüssen von Uran, manchmal auch von Thorium, und deren Zerfallsprodukten in Verbindung gebracht werden kann. Henrich scheint als erster vermutet zu haben, dass die Farbe von „Antozonit“ und der Geruch beim Zerreiben mit der Vergesellschaftung mit radioaktiven Mineralien zusammenhängen.^[32] Durch γ -Spektroskopie an den Tochterneukliden von ^{235}U und ^{238}U wurde festgestellt, dass die für diesen Bericht verwendeten „Antozonit“-Proben Uran und dessen Tochterneuklide in Mengen von circa 2.93×10^{-1} Bq g⁻¹ enthalten, was 2.36×10^{-5} g Uran pro g Probe entspricht. Da der Fluorit aus Wölsendorf circa $2\text{--}3 \times 10^8$ Jahre alt ist,^[39] die Halbwertszeit von ^{238}U jedoch 4.468×10^9 Jahre beträgt,^[40] blieb der β -Strahlung der Tochterneuklide ^{234}Th , ^{234m}Pa , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{210}Pb und ^{210}Bi ausreichend Zeit für die ausgedehnte Bestrahlung des Fluorits und damit zur Bildung von F_2 .

Die in dieser Untersuchung verwendeten „Antozonit“-Proben stammten aus der „Grube Maria“ in Wölsendorf.^[14] Die Röntgenpulverdiffraktometrie zeigte nur reinstes, hochkristallines CaF_2 an. Die Autoren dieses Artikels haben selbst an frisch zerschlagenem „Antozonit“ gerochen und den Geruch im direkten Vergleich mit reinem Fluor als selbiges identifiziert. Der Geruch von Fluor ist deutlich verschieden zu dem von O_3 , Cl_2 , HOF , HF , OF_2 und XeF_2 , welche ebenso im direkten Vergleich gerochen wurden. F_2 wird vom Menschen bereits in geringster Konzentration wahrgenommen, die Geruchsschwelle liegt bei lediglich 0.035–0.2 ppm.^[41] Da olfaktorische Tests durch die eigene Erwartung verfälscht sein können, wurden im Folgenden andere Nachweismethoden herangezogen. Mithilfe von ^{19}F -Kernmagnetresonanzspektroskopie am Festkörper (MAS-NMR) haben wir hochaufgelöste Spektren von verschiedenen „Antozonit“-Proben

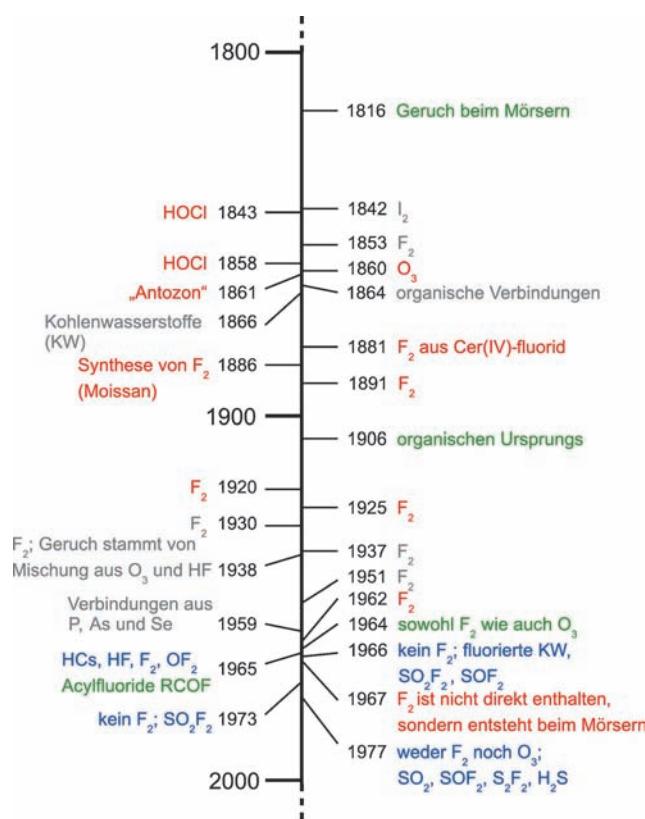


Abbildung 1. Zeitstrahl zur Übersicht über die in der Literatur genannten Gründe für den sonderbaren Geruch von frisch zerbrochenem „Antozonit“; die Farbgebung zeigt die Untersuchungsmethode an (rot: chemische Nachweise, blau: massenspektrometrische Untersuchung, grün: olfaktorische Identifikation, grau: nicht angegeben). Bis heute hat keine In-situ-Methode den Einschluss von F_2 oder der anderen angegebenen Verbindungen im „Antozonit“ bestätigt.

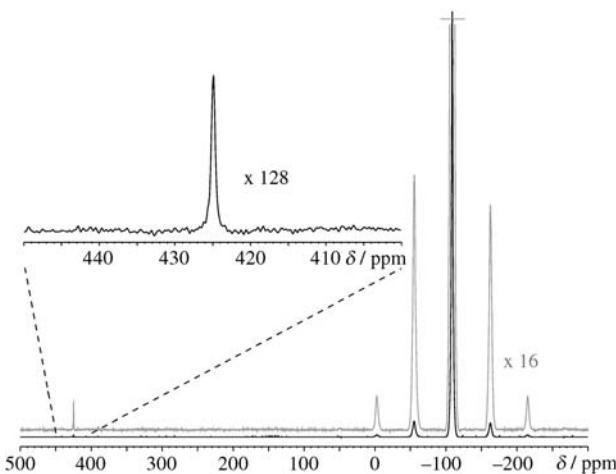


Abbildung 2. Quantitatives ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum von „Antozonit“, erhalten durch direkte Anregung. Das Signal bei 425 ppm kann dem F_2 zugeordnet werden, das Signal (und seine Rotationsseitenbanden) bei -109 ppm den F^- -Ionen von CaF_2 ; im Bereich zwischen -1100 bis $+20000\text{ ppm}$ wurden keine anderen Signale beobachtet.

aufgenommen, wovon eines in Abbildung 2 gezeigt ist. Die Signalzuordnung ist durch Vergleich mit Literaturwerten besonders einfach (siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen).^[42] Das Signal mit den Rotationsseitenbanden bei -109 ppm kann den F^- -Ionen von CaF_2 und das Signal bei 425 ppm dem Difluor, F_2 , zugeordnet werden. Die isotopen chemischen Verschiebungen von reinem gasförmigen und flüssigem F_2 liegen bei 419 bzw. 422 ppm.^[43] Die kleine Abweichung kann auf die Suszeptibilität der Probe und auf den Druck des Difluors im Mineral zurückgeführt werden. Aufgrund des kurzen F-F-Abstands im F_2 -Molekül liegt die homonukleare magnetische Dipol-Dipol-Kopplungskonstante im Bereich von -80 kHz , was bei statischen F_2 -Molekülen unter den gegebenen experimentellen Bedingungen zu einer Vielzahl an Rotationsseitenbanden führen würde. Die Abwesenheit dieser zeigt somit, dass schnelle rotatorische Bewegungen, die in einer Flüssigkeit oder einem Gas stattfinden müssen, sodass die homonukleare Dipolwechselwirkung ausgemittelt wird. In Übereinstimmung mit unserer Interpretation beobachteten wir eine schnelle T_1 -Relaxation für das F_2 -Signal bei 425 ppm ($T_1 = 27\text{ ms}$) und eine langsame für das F^- -Signal bei -109 ppm ($T_1 = 64\text{ s}$). Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Abbildung 2, graues Spektrum) zeigt, dass Einschlüsse anderer oxidativ wirkender Fluorverbindungen (siehe Tabelle S1) im Rahmen des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht nachweisbar sind.

Aufgrund der dunklen Farbe des Minerals musste mithilfe von quantitativer ^{19}F -MAS-NMR-Spektroskopie sichergestellt werden, dass das Spektrum für die gesamte Probe repräsentativ war. Messungen gegen einen internen Standard (BaF_2) zeigten, dass paramagnetische Anteile nicht zum Ausblenden signifikanter Bereiche im Spektrum des Minerals führen, zum Beispiel durch Relaxationsprozesse oder große paramagnetische Verschiebung (siehe die Hintergrundinformationen). Die beobachtete Gesamtmenge an Fluor von $(25.1 \pm 0.8)\text{ mmol F pro g „Antozonit“}$, welche durch eine rückextrapolierte Spinecho-Technik bestimmt und für Offset-

und Relaxations-Effekte korrigiert wurde,^[44] stimmt mit dem Erwartungswert für reines CaF_2 von 25.6 mmol g^{-1} innerhalb des Messfehlers überein. Quantitative ^{19}F -NMR-Experimente an mehreren unterschiedlichen Proben führten bislang zu einem maximalen F_2 -Gehalt von $(0.012 \pm 0.0015)\text{ mmol g}^{-1}$, was $(0.46 \pm 0.06)\text{ mg F}_2$ pro Gramm der „Antozonit“-Probe entspricht.

Wir fassen zusammen: Durch ^{19}F -Festkörper-NMR-Spektroskopie an der CaF_2 -Varietät „Antozonit“ aus Wölsendorf wurde erstmals *in situ* und somit zweifelsfrei belegt, dass Fluor elementar als F_2 in der Natur vorkommt. Die Anwesenheit von F_2 als Einschluss im „Antozonit“ geht wahrscheinlich auf natürliche Radioaktivität zurück, ebenso wie die dunkle Farbe des Minerals. Diese wird von Ca-Clustern hervorgerufen, ähnlich zu denen, die bei künstlicher Bestrahlung von reinem CaF_2 beobachtet wurden.

Eingegangen am 7. Mai 2012

Online veröffentlicht am 4. Juli 2012

Stichwörter: Antozonit · Fluor · Fluorit · NMR-Spektroskopie

- [1] C. E. Housecroft, E. L. Constable, *Chemistry*, Pearson Education Limited, England, **2010**.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [3] D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [4] G. Agricola, *Bermannuns, Sive De Re Metallica*, Basel, **1530**.
- [5] J. von Sandrart, *L'Accademia Todesca della Architectura, Scultura & Pittura oder Teutsche Academie der Bau- Bild- und Mahlerey-Künste*, <http://ta.sandrart.net/568>, Nürnberg, **1675**.
- [6] C. W. Scheele, *Der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften neue Abhandlungen aus der Naturlehre, Haushaltungskunst und Mechanik* **1771**, 33, 122–139.
- [7] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1813**, 103, 263–279.
- [8] J. J. Berzelius, *Lehrbuch der Chemie*, Dresden, Leipzig, **1833**.
- [9] H. Moissan, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1886**, 102, 1543–1544.
- [10] H. Moissan, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1886**, 103, 202–205.
- [11] M. E. Weeks, *J. Chem. Educ.* **1933**, 9, 1915–1939.
- [12] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3721–3722.
- [13] H. Bill, G. Calas, *Phys. Chem. Miner.* **1978**, 3, 117–131.
- [14] H. G. Dill, B. Weber, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **2010**, 187, 113–132.
- [15] R. S. W. Braithwaite, W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, M. Russell, *Min. Mag.* **1973**, 39, 401–411.
- [16] H. G. Dill, B. Weber, *Ore Geol. Rev.* **2010**, 37, 65–86.
- [17] H. Moissan, *Le Fluor et ses Composés*, Paris, **1900**.
- [18] R. Vochten, E. Esmans, W. Vermeirsch, *Chem. Geol.* **1977**, 20, 253–263.
- [19] J. Garnier, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1901**, 132, 95–96.
- [20] A. Arribas, *Estud. Geol.* **1964**, 20, 149–169.
- [21] P. Assadi, M. Chaigneau, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1962**, 255, 2798–2800.
- [22] P. Asadi, *Phys. Status Solidi* **1967**, 20, K71–72.
- [23] R. A. Christman, M. R. Brock, R. C. Pearson, Q. D. Singewald, *U. S. Geol. Surv. Bull.* **1959**, 1072-H.
- [24] E. W. Heinrich, R. J. Anderson, *Am. Mineral.* **1965**, 50, 1914–1920.
- [25] H. V. Ellsworth, *Econ. Geol. Rep. Geol. Surv. Can.* **1932**, 11.
- [26] F. L. Sine, *Univ. Toronto Stud. Geol. Ser.* **1925**, 20, 22–24.

- [27] S. Iimori, *Rikagaku Kenkyusho Iho* **1932**, 11, 1237–1243.
- [28] H. S. Spence, R. K. Carnochan, *Trans. Can. Inst. Min. Metall. Min. Soc. N. S.* **1930**, 33, 43–48.
- [29] P. Assadi, *Phys. Status Solidi* **1967**, 20, K59–61.
- [30] P. Assadi, Dissertation, Paris, **1967**.
- [31] C. F. Schönbein, *J. Prakt. Chem. (Leipzig)* **1861**, 83, 86–106.
- [32] F. Henrich, *Sitzungsber. Phys.-Med. Soz. Erlangen* **1914**, 46, 1–14.
- [33] H. A. Gilg, *Extra-Lapis English* **2006**, 9, 114–116.
- [34] H. G. Dill, M. Füßl, B. Weber, *Oberpfälzer Heimat* **2008**, 53, 213–225.
- [35] B. Weber, *Aufschluss* **2010**, 107–118.
- [36] E. Johnson, L. T. Chadderton, *Radiat. Eff.* **1983**, 79, 183–233.
- [37] R. Zanetti, A. J. Bleloch, M. P. Grimshaw, G. A. C. Jones, *Philos. Mag. Lett.* **1994**, 69, 285–290.
- [38] R. Bennewitz, D. Smith, M. Reichling, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 8237–8246.
- [39] H. G. Dill, B. T. Hansen, B. Weber, *Ore Geol. Rev.* **2011**, 40, 132–148.
- [40] J. Magill, G. Pfennig, J. Galy, *Karlsruher Nuklidkarte*, Haberbeck, Lage/Lippe, **2006**.
- [41] *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten* (Hrsg.: D. Henschler), Verlag Chemie, Weinheim, **1986**.
- [42] K. MacKenzie, M. E. Smith, *Multinuclear Solid-state NMR of Inorganic Materials*, Pergamon, Oxford, **2002**.
- [43] J. W. Nebgen, W. B. Rose, F. I. Metz, *J. Mol. Spectrosc.* **1966**, 20, 72–74.
- [44] Y. S. Avadhut, D. Schneider, J. Schmedt auf der Günne, *J. Magn. Reson.* **2009**, 201, 1–6.