

Girnitz

Markt Schwarzhofen

Kreis Schwandorf



1. Wölsendorf (50 km nördlich Regensburg)

2. Girnitz-Zangenstein

**3. Bergbau- und Industriemuseum
Theuern**

A93 Regensburg - Weiden

5 km

<small>BAYERN</small>	<small>ABSCHNITT</small>
St	680
2040	1,500
	<small>STATION</small>



Gästehaus
Sorgenfrei













automess

S/N 90995



hochschule
Inv.-Nr.:

Demonstration
Szintomat







MARKUS 10

Instrucciones
Int. N.
PUNTO DE NIVELACION

***Demonstration
Bodenradon-
messung mit
Ionisationskammer***

Battery



MARKKUS 10

Radon gas



kBq/m^3

Start



MARKKUS 10

Battery



Charge



Radon gas



kBq/m^3

Start



Battery



Charge



MARKKUS 10

Radon gas



kBq/m^3

Start

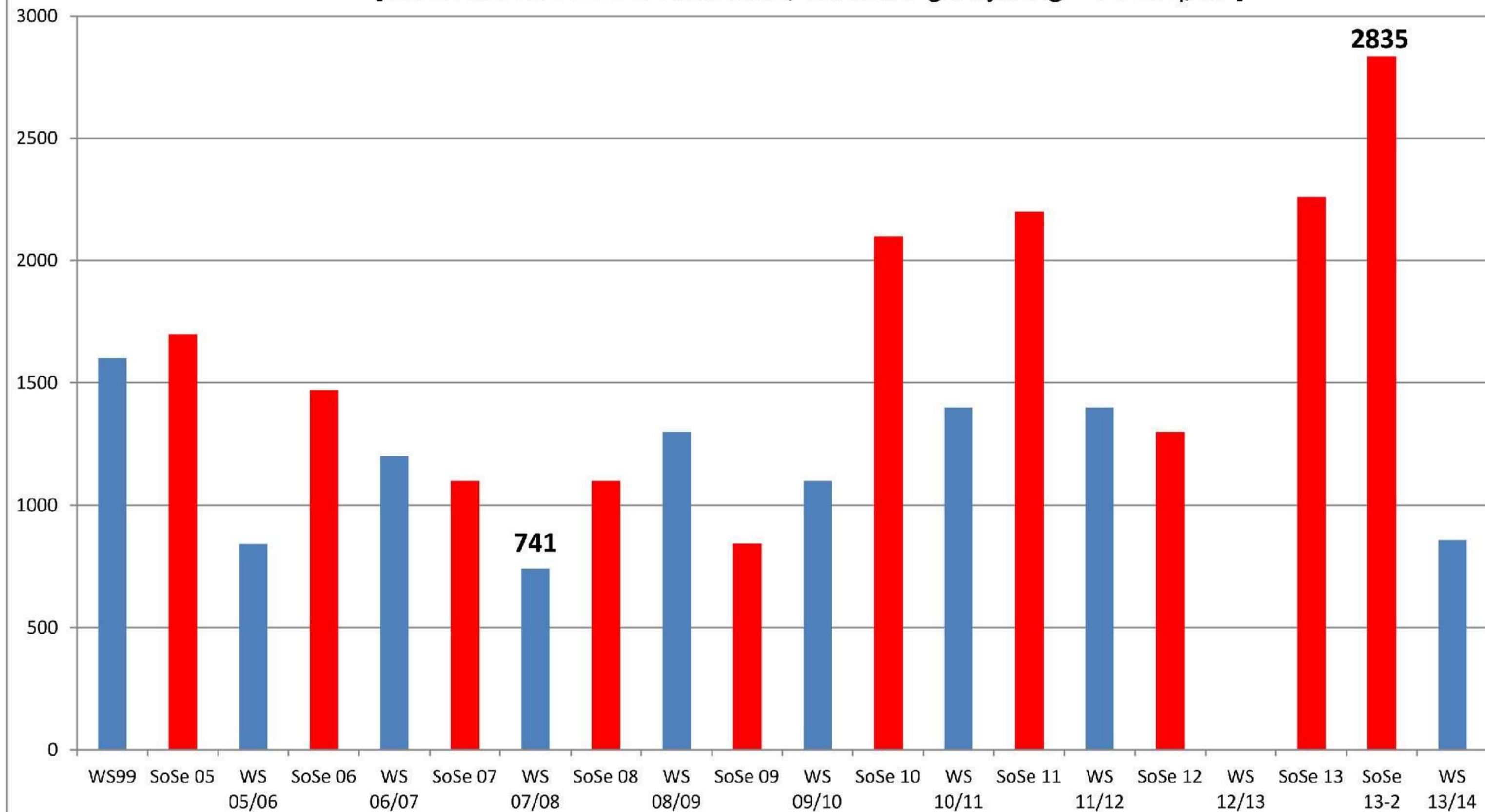




Girnitz - Zangenstein (Oberpfalz): Radon-222 pro m³ Bodenluft in kBq/m³

T = 0,7m aus Feldmessfahrten Hochschule München

[Referenzwert 80333 München, Karlstr. 6 ganzjährig < 10 kBq/m³]



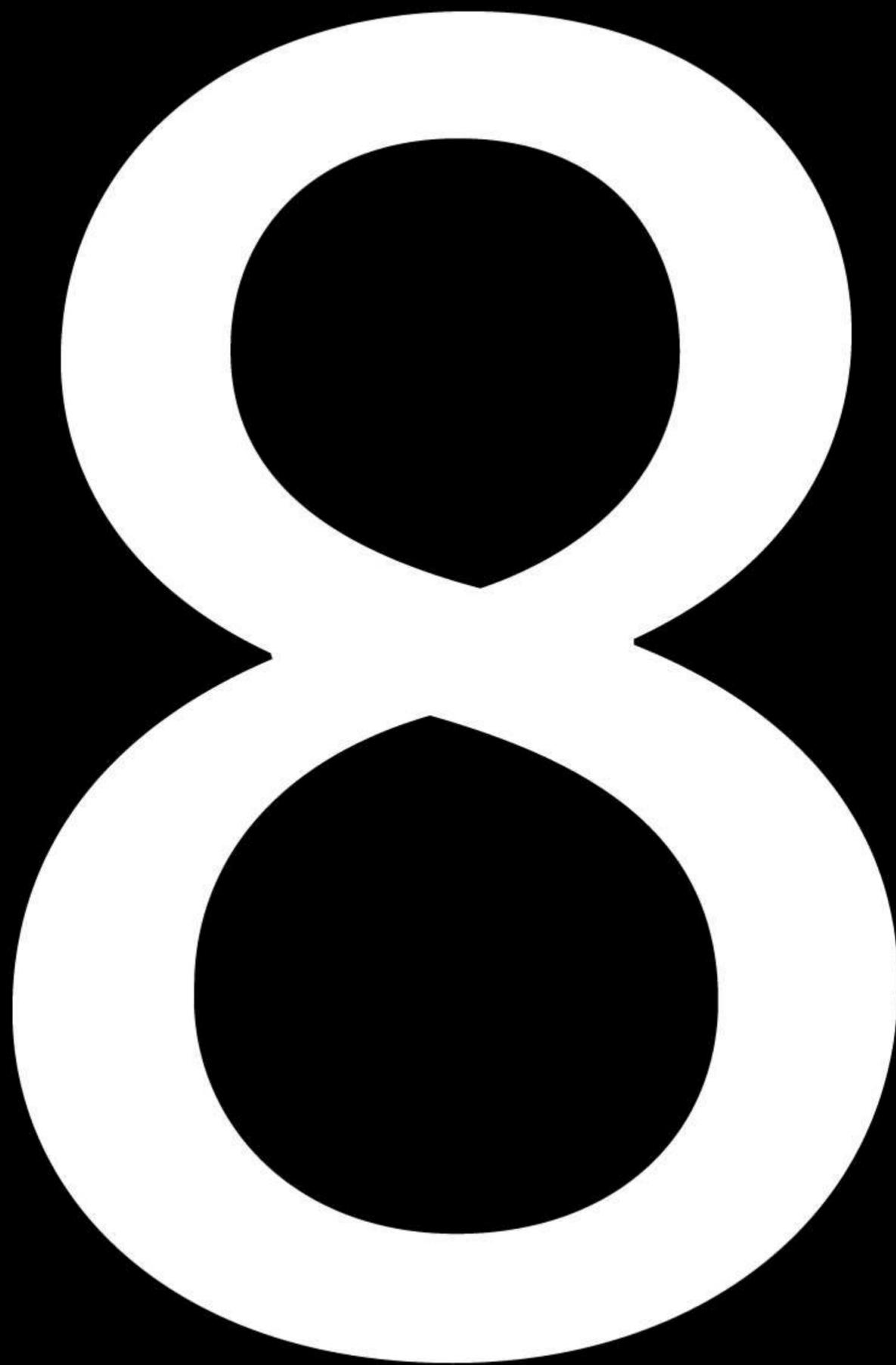
Gästehaus



Sorgenfrei











1. Wölsendorf (50 km nördlich Regensburg)

2. Girnitz-Zangenstein

**3. Bergbau- und Industriemuseum
Theuern**

A 93

A93 Regensburg-Weiden

5 km

HARALD G. DILL
BERTHOLD WEBER

Die Oberpfälzer Flussspat-Anthologie

„Bunte Steine“ prägen die Region
und ihre Menschen um den Wölsenberg



Verlag
Heinz Späthling

Bergbau- und Industriemuseum Theuern



Fluorit



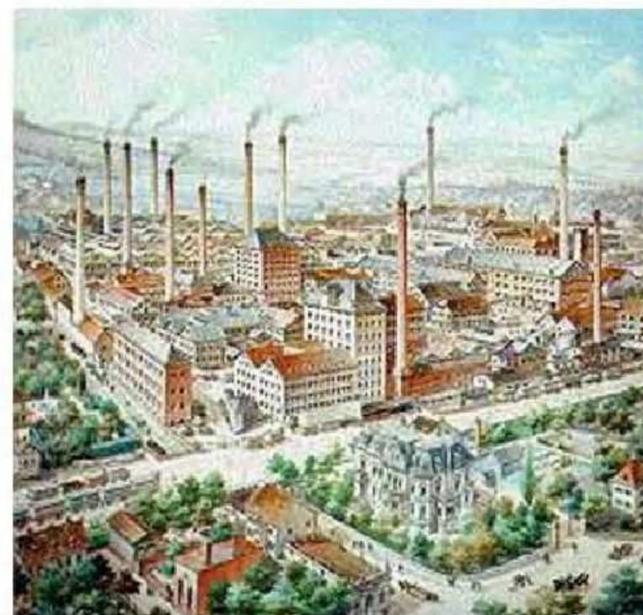
Pyromorphit



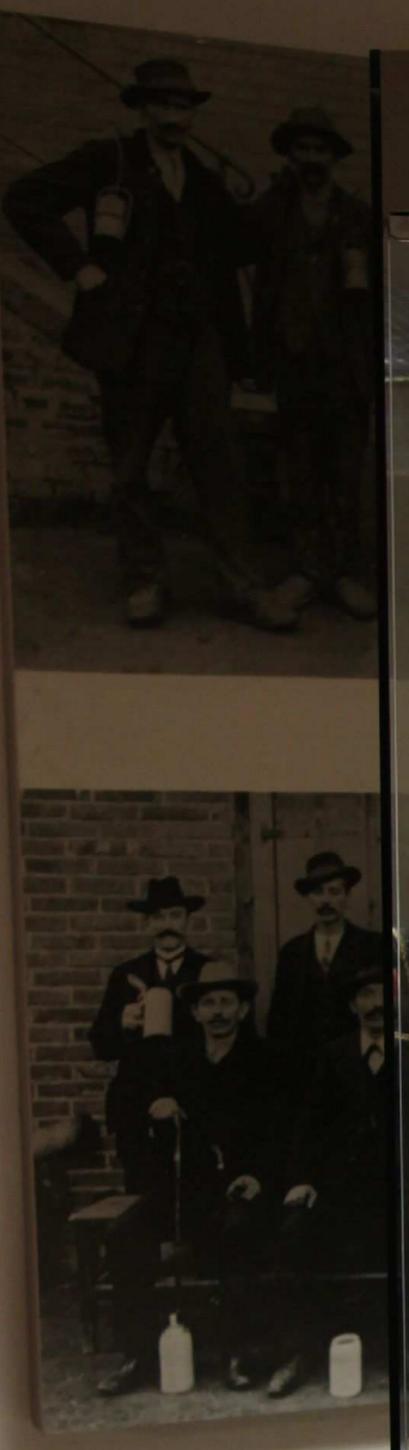
Quarz



Bergknappen in Paradehabit, 1794



Stanz- und Emailwerk Bergman,
1910





OSTBAYERN
ST BAVARIA





Fluorit (Honigspat), Grube
Johannesschacht, Wölsendorf, 6719



Small white label with illegible text, likely a specimen identification tag.



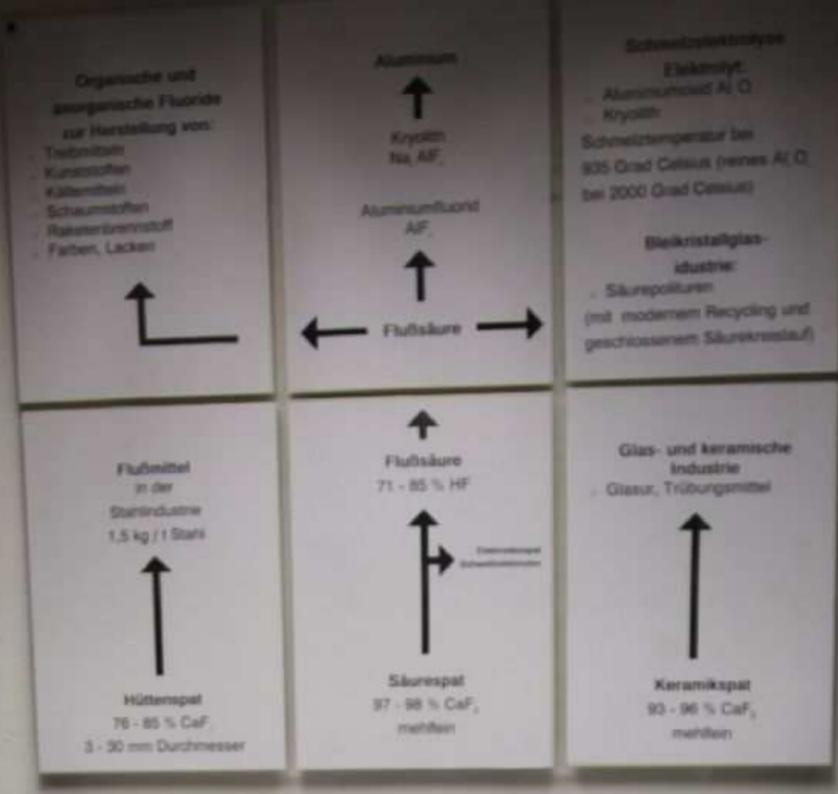




Baryte, Grube Harmsdorf,
Lauenburg, 27903



Eisenkiesel auf Fluorit
Grube HeiBer Stein, Stulln, 7697



Fluorwasserstoffgas (HF) wird zur Herstellung von Fluorwasserstoff (HF) verwendet.

Fluorwasserstoff (HF) wird zur Herstellung von Fluorwasserstoff (HF) verwendet.

Fluorwasserstoff (HF) wird zur Herstellung von Fluorwasserstoff (HF) verwendet.



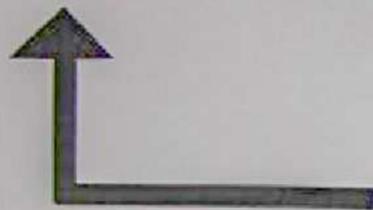
Fluhenpat zur Zündung in der
Stahlindustrie zur Erzeugung
von Schmelzpatzen
(Fluhenpat)



Schmelzelektroden

Organische und anorganische Fluoride zur Herstellung von:

- Treibmitteln
- Kunststoffen
- Kältemitteln
- Schaumstoffen
- Raketenbrennstoff
- Farben, Lacken



Aluminium

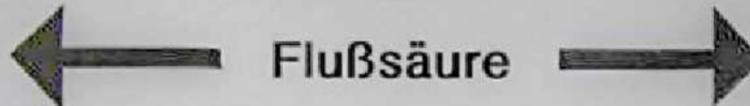


Kryolith
 Na_3AlF_6

Aluminiumfluorid
 AlF_3



Flußsäure



Schmelzelektrolyse

Elektrolyt:

- Aluminiumoxid Al_2O_3
 - Kryolith
- Schmelztemperatur bei 935 Grad Celsius (reines Al_2O_3 bei 2000 Grad Celsius)

Bleikristallglas-industrie:

- Säurepolituren
(mit modernem Recycling und geschlossenem Säurekreislauf)

Flußmittel
in der
Stahlindustrie
1,5 kg / t Stahl



Hüttenspat
76 - 85 % CaF_2
3 - 30 mm Durchmesser



Flußsäure
71 - 85 % HF



Elektrodenpat
Schweißelektroden

Säurespat
97 - 98 % CaF_2
mehlfein

Glas- und keramische Industrie
◦ Glasur, Trübungsmittel



Keramikspat
93 - 96 % CaF_2
mehlfein



Flußsäure, Ausgangspunkt
für Aluminiumelektrolyse in der
Glasindustrie, zur Herstellung
von Fluorkohlenwasserstoffen



Fluorit (Skalenoeder)
Grube Cäcilia, Stulln, 10448



***Objekt- und
Artefaktradiometrie
im Bergbau-
und Industrie-
museum Theuern***















Knopf-Muster der Firma Jos. Riedel, Polzuz, Glasfabrik Stephansruh, Nordböhmen (um 1920)

Außer der bekannten Bemalung mit Glassteinen in durchsichtigen, milchigen, opaligen und perligen, die zu 2/3 eine Steinmasse, ist die Zugabe von Inkrustierungen bei der Herstellung weniger bekannt. Welche roten Beuteln, Aufhängescheiben oder grüne, chloroprene "Kugeln", wenn in Glasmasse, Inkrustierungen enthalten sind.

7

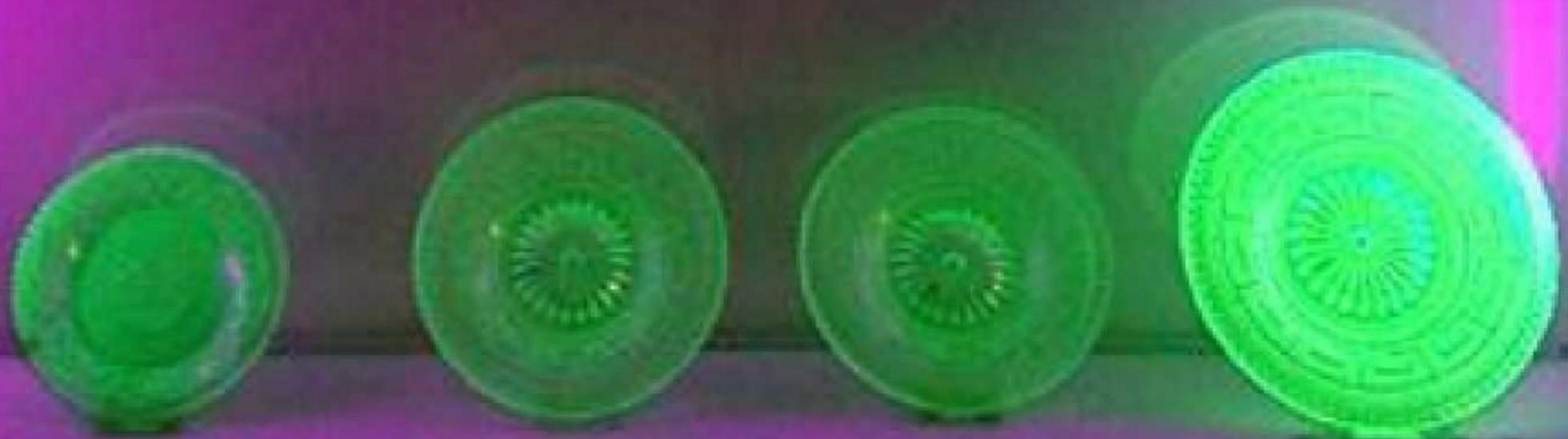
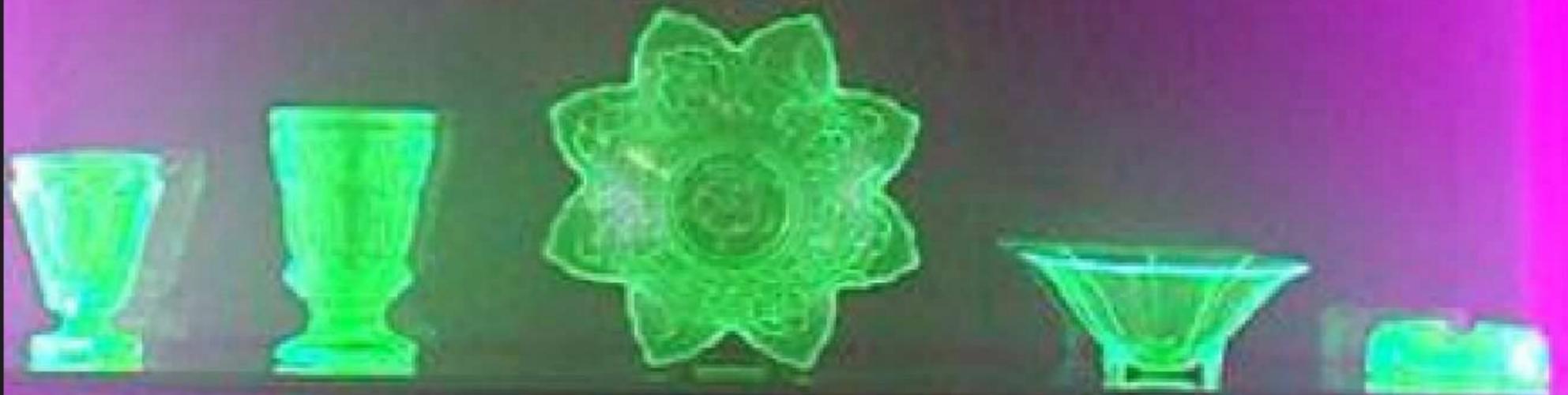
JOS. RIEDEL, POLAUN.
GLASFABRIK — STEPHANSRUH

JOS. RIEDEL, F.
GLASFABRIK — STEP

JOS. RIEDEL, POLAUN.
GLASFABRIK — STEPHANSRUH

JOS. RIEDEL, F.
GLASFABRIK — STEP







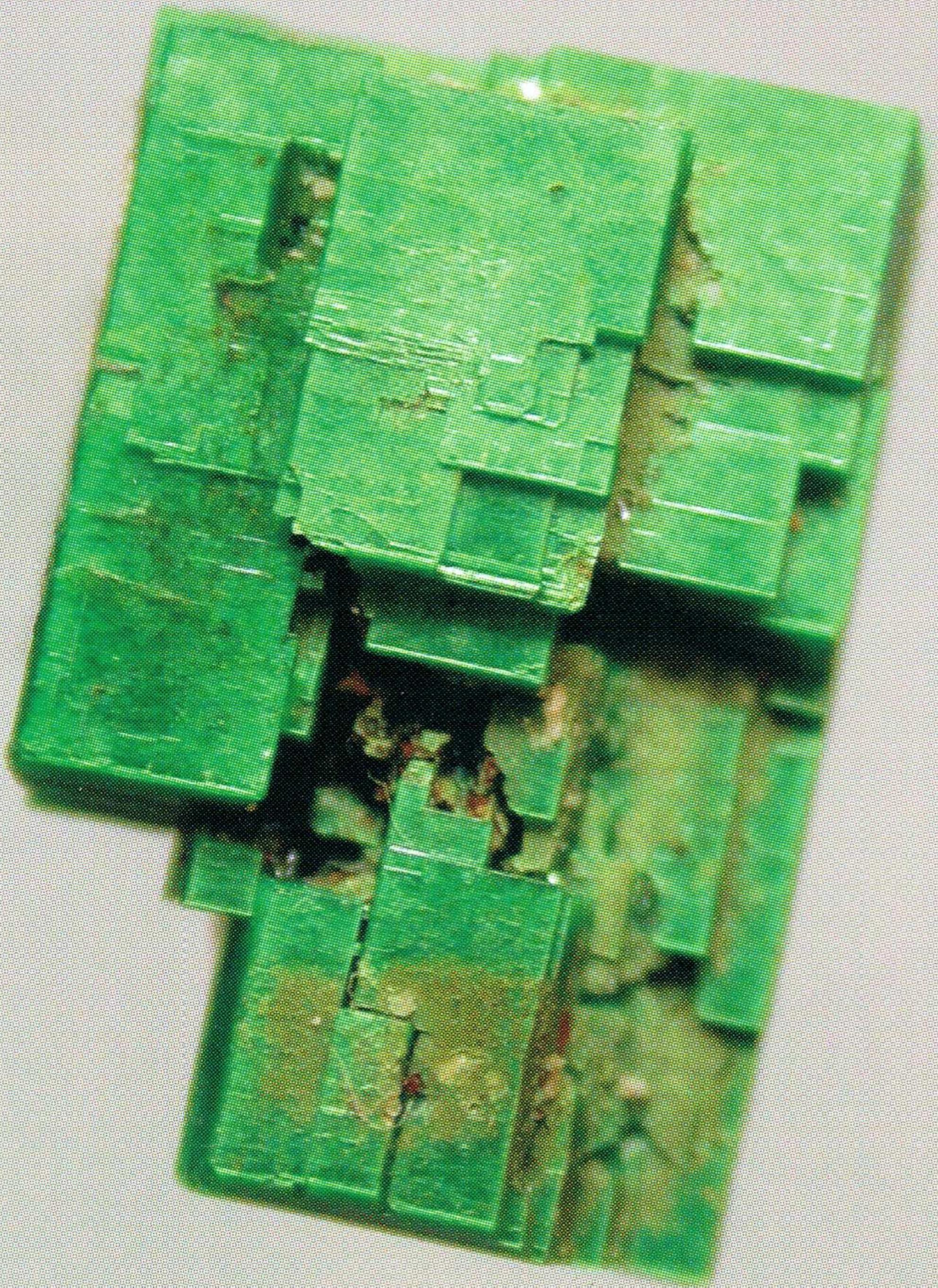


ERSTES
DEUTSCHES
URAN

AUS

WEISSENSTÄDTER
TORBERNIT-ERZ









MH





URAN

SULZBACH-
ROSENBERG
HÜTTE

1956

MH

EISENWERK-GESSELLSCHAFT MITTELWÄRTEN







Pramonstratiner Stift Tepl







Ferdinandshaus in München

Tasse mit Umdruckvedute
Schlaggenwald, M: Blindst. S,
verwendet ab 1832
Inv.-Nr. 11661





Abgesang



Angewandte Chemie

D 1331

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

GDCh

www.angewandte.de

2012–124/31



Edelmetall-Nanokristalle

Aufsatz von Y. Xia et al.

Graphensynthese

Kurzaufsatz von X. Feng, K. Müllen et al.

Fluoreszenzsonden

Highlight von W. Guo et al.

Nanosensoren

Highlight von A. Star und M. Ding





Zur Thermolumineszenz von Flußspat

H. Brandl und R. J. Schwankner

1 Einführung

Experimente mit Mineralien sind in den heutigen Lehrbüchern kaum mehr zu finden, obwohl sie fächerübergreifend einen hohen Motivationseffekt ausüben. Ein dafür gut geeignetes Mineral ist Flußspat oder Fluorit (CaF_2 ; Abb. 1) [1].

2 Eigenschaften des Flußspats

Flußspat tritt in großen regulären Kristallen auf, die je nach Art verschieden gefärbt sein können; von honiggelb bis blauschwarz. Das Mineral wurde bereits 1529 von Agricola als *Fluores* bezeichnet.

Der Name Fluorit bzw. Flußspat rührt daher, daß dieses Mineral für bestimmte metallurgische Prozesse als Flußmittel (Smp. 1392°C) sowie in der chemischen wie keramischen Industrie Verwendung findet. Für Experimente besonders geeignet ist der sogenannte Wölsendorfer Flußspat, der im Oberpfälzer Revier – zeitweise das größte Europas (Gangmächtigkeiten von wenigen cm bis 12 m traten ebendort auf) – unter- wie übertage bis 1987 abgebaut wurde. Wölsendorfer-Flußspat enthält begleitend primäre bzw. sekundäre Uranminerale, durch deren Bestrahlung er im Verlauf von Jahrtausenden in kleinen Mengen radiolytisch in seine Elemente Fluor und Calcium zerlegt wurde. So läßt sich beim Zerschlagen größerer bzw. Zerreiben kleinerer Stücke von Wölsendorfer-Flußspat der typische Geruch elementaren Fluors feststellen („*Stinkspat*“).

Charakteristisch für das Mineral Flußspat ist auch seine intensive blaue bis violette Fluoreszenz im langwelligen UV-Licht. Seine intensive fast schwarze Färbung rührt auch von radiogen freigesetzten Elektronen her, welche isoliert auf Gitterdefektstellen lociert, in intensive Wechselwirkung mit sichtbarem Licht treten.

Diadocher Ersatz von Calcium durch seltene Erden (bis Zehntel Prozent) kann ebenso wie Gitterfehler die oft gebänderte Flußspatfärbung wie die Fluoreszenzfähigkeit begründen.

Versuch 1: Fluoreszenz von Flußspat

Materialien: verschiedene Stücke von Flußspat unterschiedlicher Provenienz, UV-Lampe ($\lambda = 366\text{ nm}$)

Durchführung: Nach Abdunkelung des Raumes bringt man ein Stück Flußspat unter eine UV-Lampe.

Beobachtung: Flußspat zeigt eine prachtvolle azurblaue bis violette Fluoreszenz.

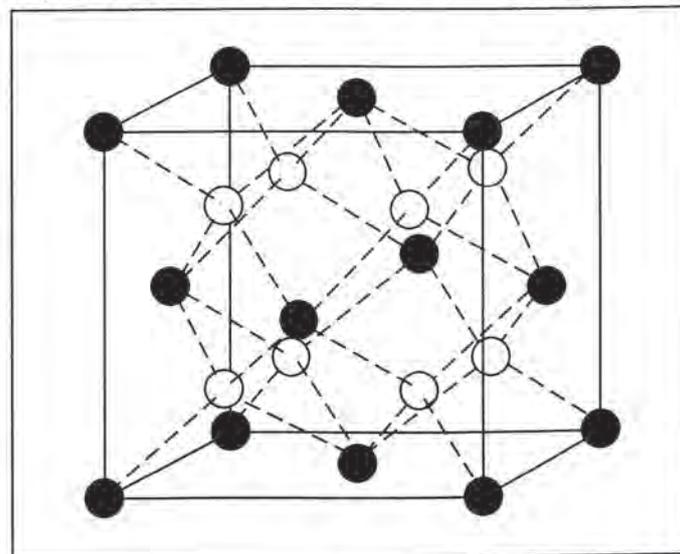
Schon *H. Becquerel* und *M. Curie*, beschrieben eine weitere charakteristische Eigenschaft von Flußspat [2]. Geeignete Proben auf 180 bis 240°C erhitzt, zeigen im Dunkeln eine helle blau bis rotviolette Thermolumineszenz. Dieses Leuchten erschöpft sich jedoch innerhalb kurzer Zeit. Ein so „entfachter“ Flußspat zeigt bei erneutem Erhitzen keine visuell wahrnehmbare Lichtemission mehr.

Bestrahlt man jedoch das „ausgeleuchtete“ Mineral mit Kathodenstrahlen oder setzt es einer radioaktiven Strahlungsquelle (z. B. einem Radiumpräparat) aus, so läßt sich eine Regenerierung des Thermolumineszenzvermögens erreichen [2].

Im Rahmen radiometrischer Feldmeßfahrten mit Schülern und Studenten (Gruppengrößen bis 40 Teilnehmer; 10 Minimonitore mit Countermodul sowie Bodenradonmeßgerät Markus 10, beide Gerätetypen Fa. Genitron Instruments, Frankfurt/M.) wird von einem von uns (R.J.S.) seit Jahren ein Geröllhang im Oberpfälzer Flußspatrevier bzgl. Gamma-Ortsdosisleistung der Uran-/Radium-Folgeprodukte kartiert. Die Untersuchungsfläche unweit der Ortschaft Wölsendorf liegt neben der BAB Regensburg-Weiden und umfaßt einen Hangausschnitt von rd. $200 \times 60\text{ m}$.

Während die mittlere natürliche Strahlenexposition in der Bundesrepublik Deutschland rd. $2,4\text{ mSv/Jahr}$ (240 mrem/a) effektive Äquivalentdosisleistung beträgt, und ihre terrestrische Komponente dabei mit rd. $0,4\text{ mSv/a}$ (40 mrem/a) zu Buche schlägt [7], zeigt der untersuchte Geröllhang hierzu durchweg Gamma-Ortsdosisleistungswerte von $\leq 1,5\text{ mSv/a}$

Abb. 1: Struktur des Fluorits (CaF_2); die von vier Ca^{2+} -Ionen tetraedisch umgebenen F^- -Ionen sind weiß, die Ca^{2+} -Ionen sind schwarz eingezeichnet



(200 mrem/a); Spitzenwerte von 10–12 mSv/a (1000–1200 mrem/a) markieren zudem eine ausgeprägte radiogene Anomalie (Abb. 3; Meßwerte zählstatistisch erhoben als 10-Minutenwerte jeweils 1 m über Untergrund). Begleitende Untersuchungen des Gehaltes der Bodenluft (in Tiefen von rd. 1 m) an [^{222}Rn]Radon zeigen entsprechend erhöhte Werte: rd. 40 kBq/m³ Geröllhang Oberwölsendorf bis 2000 kBq/m³ im nahe gelegenen Girnitz/Zangenstein. Ein Vergleichswert für die Schotterebene München (Karolinenplatz) liegt bei 6–10 kBq/m³. Durch diese Befunde ist auch seitens der radiogenetischen Tochter des Urans, gasförmiges Radon, die Bestrahlungsquelle natürliche Radioaktivität im Oberpfälzer Revier indiziert [8].

Versuch 2: Thermolumineszenz beim Erhitzen von Flußspat mit dem Bunsenbrenner

Material: Größere Brocken von Wölsendorfer-Flußspat, Bunsenbrenner, Dreifuß mit Drahtnetz

Gefahrenhinweis: Da bei diesem Versuch kleinere, heiße Stücke des Minerals abgesprengt werden, muß das Auditorium durch eine Schutzscheibe geschützt werden. Der Experimentator muß eine Schutzbrille (besser Schutzmaske), Schutzhandschuhe und hochgeschlossene Schutzkleidung tragen.

Durchführung: Man bringt einen größeren Flußspatbrocken auf das Drahtnetz eines Dreifußes, verdunkelt den Raum und erhitzt das Probenstück mit rauschender Bunsenbrennerflamme.

Beobachtung: Nach einigen Minuten starken Erhitzens beginnt der Flußspat an den erhitzten Stellen blauviolett aufzuleuchten (Abb. 2, 2. Umschlagseite). Simultan werden kleinere heiße und stark leuchtende Bruchstücke unter lautem Knacken abgesprengt. (Dieses Schauspiel erinnert an einen Schauer verglühender Sternschnuppen am nächtlichen Sommerhimmel.)

Dieser Versuch läßt sich auch in folgender Variante durchführen.

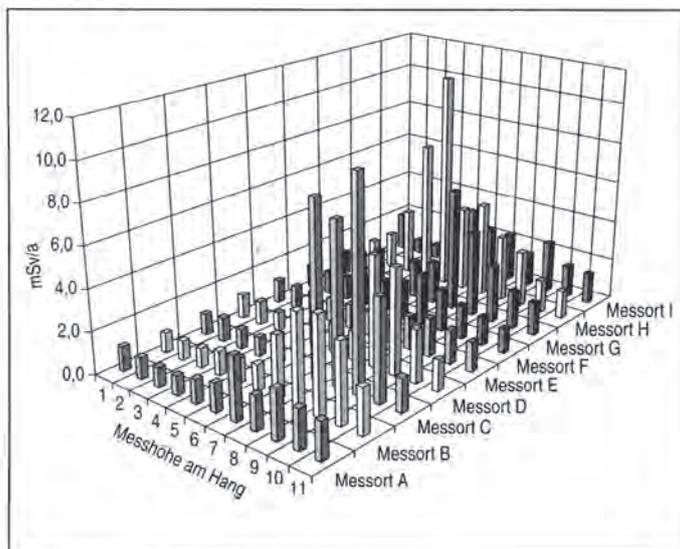
Versuch 3: „Sternschnuppen“ im Reagenzglas

Material: Kleine Stücke von Wölsendorfer-Flußspat, großes Reagenzglas, Reagenzglashalter, Bunsenbrenner

Gefahrenhinweis: Schutzbrille und Schutzhandschuhe tragen!

Durchführung: Man bringt 2–3 kleine Flußspatstücke in ein großes Reagenzglas und verschließt dessen Öffnung mit einem Glaswollebausch. Der Raum wird abgedunkelt und das Reagenzglas in der rauschenden Bunsenbrennerflamme erhitzt (Reagenzglashalter benutzen!).

Abb. 3: Radiometrische Gamma-Ortsdosisleistungskartierung ($h = 1\text{ m}$ über Grund) auf der Basis von 10-Minutenwerte pro Meßpunkt. Deutlich erkennbar großräumige radiogene Anomalien sowie generell eine Erhöhung der externen Gamma-Ortsdosisleistung auf der gesamten Untersuchungsfläche gegenüber dem Bundesdurchschnittswert von rd. 0,5 mSv/a [7,8].



Beobachtung: Schon nach kurzer Zeit leuchten die Flußspatkristalle in violettem Licht hell auf. Die abgesprengten leuchtenden Bruchstückchen erzeugen einen wahren Schauer von „Sternschnuppen“ im Reagenzglas. Beim Aufprall abgesprengter Flußspatstückchen auf die Glaswand treten gut vernehmbar Knackgeräusche auf. Die Thermolumineszenz von Flußspat ist beim Erhitzen mit der Bunsenbrennerflamme rasch ausgelichtet. Um einen länger anhaltenden Thermolumineszenzeffekt zu erzielen, kann man wie folgt vorgehen:

Versuch 4: Demonstration der Flußspat-Thermolumineszenz in heißem Siliconöl

Materialien: Weites Becherglas (250 ml), Magnetrührer, Thermometer mit Thermostat, dünner Kupferdraht, Siliconöl, kleines bis mittelgroßes Stück Flußspat

Gefahrenhinweis: Schutzbrille, Schutzhandschuhe!

Durchführung: Man füllt 200 ml Siliconöl in ein weites Becherglas und heizt dieses unter permanentem Rühren auf 180 bis 240° C auf. Man umwickelt das Flußspatstück mit einem dünnen Kupferdraht und senkt es dann in das heiße Siliconöl. Nach kurzer Zeit, wenn das Mineral die herrschende Umgebungstemperatur angenommen hat, beginnt das gesamte Flußspatstück ein deutlich sichtbares, bläuliches Licht zu emittieren. Das Leuchten ist bei weitem nicht so hell wie bei Versuch 2 und 3, hält dafür aber einige Minuten an.

Hinweis: Anstelle des teuren Siliconöls kann man auch Paraffinöl verwenden, oder sich zur Not mit einem Heizbad aus geschmolzenem, hochsiedendem Pflanzenfett (z.B. Palmin) behelfen.

Bei diesen hohen Temperaturen beginnen sich jedoch Paraffinöl und besonders Pflanzenfette zu zersetzen, sodaß sich solche „Heizbäder“ durch gebildeten Kohlenstoff rasch dunkel färben und die Beobachtung der Lumineszenz beeinträchtigen. Zudem tritt auch eine Geruchsbelästigung ein. Siliconöl hingegen bleibt klar und kann nach Abkühlen für erneute Versuche wiederverwendet werden.

3 Bedeutung der Thermolumineszenz für die archäometrische Datierung und für die Dosimetrie ionisierender Strahlung

Der Thermolumineszenz kommt für die Archäometrie speziell von archäologischen Fundstücken aus Ton und Porzellan eine große Bedeutung zu. In Tonerden eingelagert, finden sich geringe Mengen natürlicher Radionuklide wie z. B. radiogenetische Glieder der Uran-/Radium- und Thorium-Zerfallsreihe sowie primordiales [^{40}K]Kalium. Die so beim radioaktiven Zerfall in der Matrix freigesetzte und teilweise ebendort absorbierte Energie ionisierender Strahlung vermag Elektronen im Festkörper in energetisch höherliegende Elektronenfallen (sog. traps) zu promovieren. Beim Erwärmen des Materials können die Elektronen jedoch aus diesen „Haftstellen“ befreit und in Zustände im Leitungsband angeregt werden, von welchen aus eine radiative Rekombination in den Grundzustand möglich, d. h. quantenmechanisch erlaubt ist. Beim Brennen von Gebrauchsgegenständen (Vasen, Töpfe, Geschirr etc.), die aus Tonmineralien in frühgeschichtlicher Zeit geformt wurden, werden auf thermischem Wege so alle Haftstellen entleert und die Elektronen kehrten unter Lichtemission in den Grundzustand zurück. Von diesem Zeitpunkt an wurde eine „Thermolumineszenzuhr“ in Gang gesetzt, denn nach dem Brennen der Gegenstände wurden und werden die entleerten Haftstellen durch die Wirkung der begleitenden Radionuklide nach und nach durch Absorption ionisierender Strahlung im Festkörper wieder mit Elektronen aufgefüllt. Soll nun das Alter eines solchen Fundstückes archäometrisch bestimmt werden, wird bei Anwendung der Thermolumineszenzmethode das Fundstück erneut erhitzt und mit einem Photomultiplier die Lichtemission in Form einer sog. „Glühkurve“ (Thermolumineszenz) erfaßt. Die

se wird dadurch erhalten, daß aus den Haftstellen befreite Elektronen in den Grundzustand zurückkehren. Anhand von Vergleichen von Kalibrierkurven mit der Lichtemission der Untersuchungsprobe ist eine relativ exakte Altersbestimmung möglich [3–5]. Personen, die in Radionuklid- bzw. Röntgenlabors arbeiten, müssen zur Überwachung der externen Strahlenexposition Dosimeter tragen. Diese enthalten z. B. ein thermolumineszentes Material. Durch die Energie der absorbierten ionisierenden Strahlung werden, wie oben geschildert, Elektronen in die Haftstellen des thermolumineszenten Materials promoviert. Nach einer definierten Zeitspanne wird z. B. mit Hilfe von Erwärmen bzw. Anwendung von Laserstrahlung (Rasterung über Probe) eine Thermolumineszenz des Dosimetermaterials stimuliert und auf diese Weise die bis dato aufgenommene Strahlendosis quantifiziert [6].

Dank

Herrn OStR *Hans Winger* gebührt unser Dank für die Erstellung der Fotos.

Literatur

- [1] *G. Steffen* und *H. Brandl*, Lumineszierende Mineralien. PdN-Chem. **48** (1), 31–37 (1998).
- [2] *M. Curie*, Die Entdeckung des Radiums – Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 284) bearb. und mit Anm. versehen von *W. Regenstein*, Thun – Frankfurt a. Main 1999.
- [3] *R. J. Schwankner* und *A. Brummeisl*, Modellexperimente zur archäometrischen Thermolumineszenz-Datierung. PdN-Chem. **38** (8), 19–21 (1989).
- [4] *R. J. Schwankner* und *M. Eiswirth*, Themen zur Festkörperchemie – Modellvorstellungen und Anwendungsaspekte. Praxis Schriftenreihe Chemie Band 41, Köln, 1984.
- [5] *M. J. Aitken*, Science-based Dating in Archaeology. London – New York, 1997.
- [6] *R. J. Schwankner* und *M. Eiswirth*, Thermolumineszenz von Kernstrahlung im Modellexperiment. PdN-Chem. **37** (1), 34–36 (1988).
- [7] *A. Siehl* (Hrsg.), „Umweltradioaktivität“. Berlin 1996.
- [8] *R. J. Schwankner* und *R. Laubinger* (unveröffentlichte Resultate).

Anschrift der Verfasser:

StR *Herbert Brandl*, Gymnasium Kaltenkirchen, Flottkamp 34,
24568 Kaltenkirchen
Prof. Dr. *R. J. Schwankner*, Fachhochschule München, Radiometrisches
Labor, Karlstraße 6, 80333 München

Elementares Fluor in der Natur

Fluor als reaktivstes Element kommt in der Natur nicht elementar, sondern nur in gebundener Form vor. So wurde es bisher gelehrt. Doch die Aussage muss revidiert werden: Münchner Wissenschaftler haben im Stinkspat, einem Calciumfluorid-Mineral, vor kurzem per Festkörper-NMR-Spektroskopie erstmals *in situ* elementares Fluor nachgewiesen [1].

Der „Stinkspat“ verströmt beim Zerkleinern einen intensiven und offenbar unangenehmen Geruch. Über dessen stoffliche Basis diskutierten schon Friedrich Wöhler und (1800–1882) Justus von Liebig (1803–1873) und viele Chemiker nach ihnen. So wurden neben elementarem Fluor auch Iod, Ozon, Phosphor-, Arsen-, Schwefel- und Selenverbindungen, Chlor, hypochlorige Säure und fluorierte Kohlenwasserstoffe für den Geruch verantwortlich gemacht. Der direkte Nachweis, dass Fluor im Stinkspat eingeschlossen ist und nicht erst

beim Zerkleinern entsteht, gelang aber erst vor Kurzem der Arbeitsgruppe um Florian Kraus. Mit Hilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie konnten sie das Fluor in seiner natürlichen Umgebung identifizieren und so die rund 200jährige Diskussion um die Ursache des Geruchs beenden.

Calciumcluster durch Bestrahlung

Auffällig am Stinkspat ist aber nicht nur sein Geruch, sondern auch seine dunkle Farbe (Abbildung), denn chemisch reiner Fluorapatit CaF_2 ist eine farblose Verbindung. Bei künstlicher Bestrahlung mit β -, γ - und Laserstrahlung beobachtet man eine Farbveränderung ins Blauviolette sowie die Bildung von Calciumclustern und Gasblasen. Berücksichtigt man nun, dass Stinkspat immer vergesellschaftet mit natürlichen Einschlüssen von Uran oder Thorium gefunden wird, so müssen die letzten Puzzleteile nur noch zusammengefügt werden: Die konstant ionisierende Strahlung der Uraneinschlüsse im Mineral spaltet CaF_2 in Calcium und Fluor. Das Calcium bildet Cluster, die die dunkle Farbe des Minerals hervorrufen; das Fluor liegt in kleinen Einschlüssen vor und bleibt so in elementarer Form erhalten.

[1] J. Schmedt auf der Günne, M. Mangstl und F. Kraus, *Angewandte Chemie*, DOI: 10.1002/ange.201203515.

Andrea Fischer, Berlin



Abb. Reines CaF_2 ist farblos, der natürlich vorkommende Stinkspat (z.B. in Wölsendorf in der Oberpfalz) enthält neben Calciumclustern, die die Farbe verursachen, auch Einschlüsse von elementarem Fluor.

Besuchen Sie ChiuZ auf Facebook:
www.facebook.com/ChemieInUnsererZeit

PERSPEKTIVE MINT-BERUFE

Die Absolventen-Zahlen in Mathematik, Informatik, Naturwissenschaften und Technik – den MINT-Fächern – zu steigern, ist das erklärte Ziel des Bundesministeriums für Bildung und Forschung. Eine der Maßnahmen ist eine rund 80seitige Broschüre, in der Ausbildungs- und Studienmöglichkeiten vorgestellt werden. Dazu berichten exemplarisch Menschen in MINT-Berufen über ihre Ausbildung und ihren Beruf. Zu den Protagonisten gehört der bekannte Physiker und Fernsehmoderator Harald Lesch, aber auch „normale“ Studenten und Absolventen von Ausbildungsberufen stellen ihre Fächer vor.

Darüber hinaus gibt es eine Übersicht über die vom Bundesministerium für Bildung und Forschung und den Forschungsorganisationen unterstützten MINT-Fördermaßnahmen sowie eine Sammlung von Internetangeboten rund um das Thema MINT-Förderung.

Die Broschüre kann im Internet auf der Seite <http://www.bmbf.de/de/mint-foerderung.php> als pdf heruntergeladen werden.



Elementares Fluor F_2 in der Natur – In-situ-Nachweis und Quantifizierung durch NMR-Spektroskopie**

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

Fluor, F_2 , 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 CaF_2 oder UF_6 . 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 F_2 . 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 (CaF_2 , Flussspat) inkludiert ist. Mithilfe der Kernresonanzspektroskopie am Festkörper (^{19}F -MAS-NMR) wurde freies F_2 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 Ampère, 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 Farbigekeit 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 Zerreiben 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 Kanada.^[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 – CaF_2 beobachtet wurden. Bezüglich der für den Geruch beim Zerreiben 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 F_2 , Schott AG für CaF_2 -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. Grünwald (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 identifizieren konnte, 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-

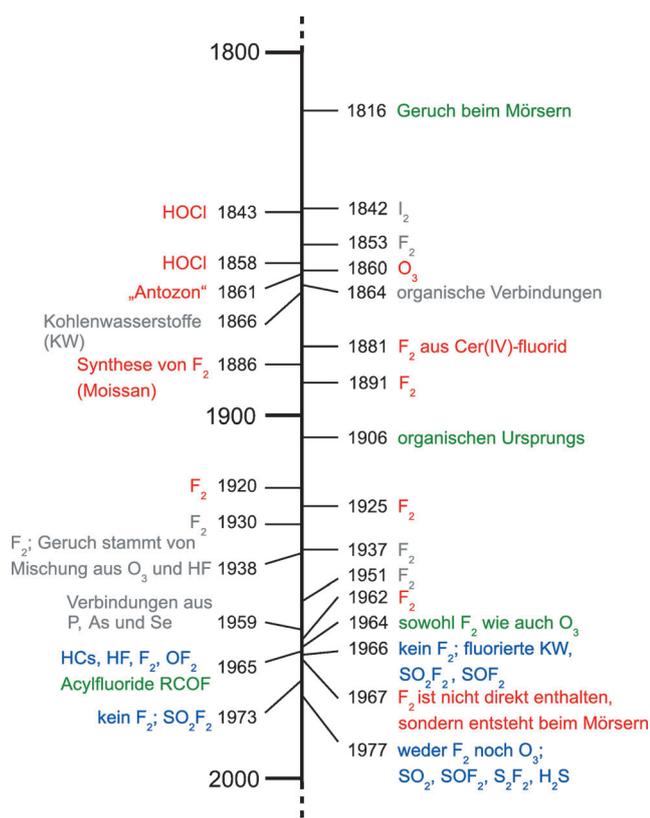


Abbildung 1. Zeitstrahl zur Übersicht über die in der Literatur genannten Gründe für den sonderbaren Geruch von frisch zerbrochenem „Antozonit“; die Farbgebung zeigt die Untersuchungsmethode an (rot: chemische Nachweise, blau: massenspektrometrische Untersuchung, grün: olfaktorische Identifikation, grau: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

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 Flussspat 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/violetttem 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 Tochternukliden von ^{235}U und ^{238}U wurde festgestellt, dass die für diesen Bericht verwendeten „Antozonit“-Proben Uran und dessen Tochternuklide in Mengen von circa $2.93 \times 10^{-1} Bq g^{-1}$ enthalten, was $2.36 \times 10^{-5} g$ 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 Tochternuklide ^{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 , $HOCl$, 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

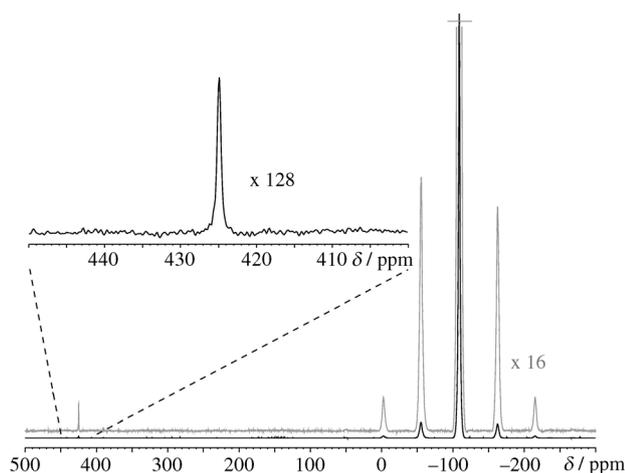


Abbildung 2. Quantitatives ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum von „Antozonit“, erhalten durch direkte Anregung. Das Signal bei 425 ppm kann dem F_2 zugeordnet werden, das Signal (und seine Rotationsseitenbanden) bei -108.8 ppm den F^- -Ionen von CaF_2 ; im Bereich zwischen -1100 bis $+20000$ ppm wurden keine anderen 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 isotropen 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 ($T_1 = 27$ ms) und eine langsame für das F^- -Signal bei -109 ppm ($T_1 = 64$ 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 ± 0.8) 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 ± 0.0015) mmol g^{-1} , was (0.46 ± 0.06) 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'Academia Todesca della Architettura, 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. Seances Acad. Sci.* **1886**, 102, 1543–1544.
- [10] H. Moissan, *C. R. Hebd. Seances 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. Vermeersch, *Chem. Geol.* **1977**, 20, 253–263.
- [19] J. Garnier, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1901**, 132, 95–96.
- [20] A. Arribas, *Estud. Geol.* **1964**, 20, 149–169.
- [21] P. Assadi, M. Chaigneau, *C. R. Hebd. Seances 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. Asadi, *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. Füll, 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. Bennowitz, 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*, Haberbek, 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.