

Antozoniet: een 'onmogelijk' mineraal

door Tom van Loon
tom.van.loon@wxs.nl; tvanloon@amu.edu.pl



Afb. 1. Antozoniet (donker) op calciet (licht). Margnac-mijn, Frankrijk. Foto: Didier Descouens

Sommige chemische elementen verbinden zich slechts uiterst moeilijk met andere elementen; dat zijn de edelmetalen, zoals goud, zilver en platina. Andere elementen zijn juist extreem agressief, zoals de halogenen fluor en chloor. Agressieve elementen verbinden zich direct met andere elementen. Hierdoor komen zij dan ook niet of slechts zeer kort in de natuur voor. Wanneer bijvoorbeeld het gevaarlijke chloorgas (Cl_2) vrijkomt, verdwijnt dat snel uit de lucht doordat het chemische verbindingen aangaat.

Het meest agressieve chemische element is fluor (F); twee fluoratomen binden zich gemakkelijk tot een gas (F_2), dat echter geen mineraal vormt omdat het zich direct met andere stoffen verbindt. Het komt dus niet in de natuur voor. Of toch wel? Al bijna tweehonderd jaar wordt er onder chemici een discussie gevoerd over antozoniet (CaF_2), een variëteit van fluoriet. Antozoniet is een vorm van fluoriet dat verontreinigingen bevat die het mineraal radioactief maken. Dat is op zichzelf niet zo bijzonder; wél opmerkelijk is de sterke geur die vrijkomt wanneer het mineraal gebroken wordt, bijvoorbeeld door het te verpoederen in een vijzel. Vanwege de penetrante geur wordt het mineraal ook wel 'stinkspaat' genoemd. Welk gas die stank verspreid was tot nu toe niet vast te stellen; het verdween zo snel dat analyse onmogelijk was. Dat kwam mede doordat laboratoriumapparatuur - zelfs glas - die ermee in aanraking kwam, werd aangetast. Daarmee rees meer en meer de gedachte dat het wel eens om fluorgas zou kunnen gaan.

Antozoniet werd ontdekt in de mijn Maria in Wölsendorf, in Beieren. In de 19^{de} eeuw werden er tal van hypothesen over de aard van het gas opgesteld, zoals door Friedrich Woehler (1800-1882) en Justus von Liebig (1803-1873). In de loop der tijd werden steeds meer onderzoeken naar het mineraal gedaan, waaronder analyses met geavanceerde massaspectrometers, maar die leidden steeds weer tot andere uitkomsten. Zo werden onder meer jodium, ozon, fosforverbindingen, arsenicum,

zwavel, selenium, chloor, chloorwaterstof en CFK's (de beruchte fluor-chloor-koolwaterstofverbindingen) voor de stank verantwoordelijk gesteld. Ook dacht men aan fluorgas, maar tot nu toe kon niet worden bewezen dat dit gas niet ontstond bij het verpulveren van antozoniet.

Nu is dat echter wel gelukt door een team van chemici van de Technische Universiteit van München en van de Ludwig-Maximilian-Universiteit in München. Zij maakten hiervoor gebruik van een techniek die bekend staat als ^{19}F -NMR spectroscopie, waarbij analyse van zeer kleine insluitsels mogelijk is zonder het antozoniet kapot te maken.



Afb. 2. Antozoniet van onbekende herkomst.

Daarmee is fluorgas nu toch een in de natuur (en natuurlijk) gevormde verbinding gebleken die geen deel uitmaakt van het organische deel van een levend organisme. En dus is het een mineraal. Dat daar zo lang twijfel over heeft bestaan, kunnen de onderzoekers heel goed begrijpen. "Het feit dat fluor en calcium in hun elementaire vorm naast elkaar bestaan, terwijl ze onder normale omstandigheden met elkaar zouden reageren, is inderdaad moeilijk te geloven," stellen ze. Het gaat echter niet om 'normale' omstandigheden: de fluor is vrijgekomen door de activiteit van kleine verontreinigingen met uraniuminsluitsels, die voortdurend straling uitzenden. Hierdoor wordt fluoriet ontbonden in calcium en elementair fluor. De vrijgekomen fluor blijft opgesloten zitten in kleine insluitsels die zich niet opnieuw met calcium kunnen verbinden omdat ze daarvan gescheiden zijn door fluoriet. Ook de door het uiteenvallen van fluoriet gevormde calcium blijft als 'clusters' bij elkaar; daaraan dankt dit 'onmogelijke' mineraal zijn zwarte kleur.

Referentie

Schmedt auf der Günne, J., Mangst, M. & Kraus, F., 2012. Occurrence of difluorine F_2 in nature - in situ proof and quantification. *Angewandte Chemie, International Edition* 51, doi:10.1002/anie.201203515.