

Correspondenz - Blatt

des

zoologisch-mineralogischen Vereines

in

Regensburg.

Nr. 4. 35. Jahrgang. 1881.

Inhalt. Oscar Loew: Freies Fluor im Flussspath von Wölsendorf. — Dr. Otto Roger: Liste der bis jetzt bekannten fossilen Säugethiere (Forts.)

Freies Fluor im Flussspath von Wölsendorf.

von

Oscar Loew.

Seit ohngefähr dreissig Jahren hat die Frage nach der Natur des stark nach Chlor riechenden Körpers im Flussspath von Wölsendorf manche Chemiker und Mineralogen beschäftigt, ohne dass man bis jetzt zu einer befriedigenden Lösung gelangt wäre. Schafhäütl nahm einen Gehalt an unterchlorigsauerm Kalk, Schrötter¹⁾ Ozon, Schönbein²⁾ Antozon an. Letzterer suchte die Anwesenheit des Antozons dadurch zu erklären, dass eine Oxydation organischer Materie in den den Flussspath absetzenden Wassern stattgefunden habe; bei diesen Oxydationen sei Wasserstoffsperoxyd und hieraus Antozon gebildet worden, welches vom Flussspath eingeschlossen worden sei.

Abgesehen davon, dass das Antozon seit längerer Zeit bereits von der Liste der chemischen Individuen gestrichen worden ist

¹⁾ Chem. Centralblatt 1860.

²⁾ Jahresber. d. Chemie 1863.

liesse sich hiegegen einwenden, dass ein solcher Geruch dann nicht nur auf den Flussspath beschränkt sein könne, sondern auch bei anderen unter analogen Umständen gebildeten Mineralien gelegentlich auftreten müsste.

Als ich kürzlich bei einer Excursion, zu der mich Herr von Ammon aus München eingeladen hatte, die Flussspathgänge bei Wölsendorf besuchte, gelangte ich bei der ersten Wahrnehmung des Geruches an den frischen Bruchflächen zur Ueberzeugung, dass dieser sofort an Chlorgas erinnernde Geruch wohl nur auf freies Fluor zurückgeführt werden könne, welches aus einem den Flussspath begleitenden Fluorid in Folge steigender Temperatur durch Dissociation hervorgegangen sei und sich bis jetzt noch da in den Molecularinterstitien erhalten habe, wo nicht Risse den Eintritt von Feuchtigkeit oder Luft gestatteten.

Wenn wir die Beobachtungen, welche Schrötter über diesen Flussspath machte, berücksichtigen, so muss man sich füglich wundern, dass dieser Forscher noch auf seiner Hypothese, dass hier Ozon vorliege, beharren konnte; denn er fand, dass das Mineral unter Paraffin bis auf 310° erhitzt werden konnte und doch nachher beim Zerreiben seinen scharfen Geruch noch zeige. Ferner beobachtete er, dass der Geruch beim Zusammenreiben des Minerals mit Kalilösung sich bedeutend verändere und dem der unterchlorigen Säure ähnlich werde, dass mit Schwefel verrieben ein Geruch nach Chlorschwefel sich entwickle, dass ferner jener riechende Stoff Chlor aus Chlornatrium und Jod aus Jodkalium ausscheide. Ziehen wir noch die Angabe Schönbeins, dass beim Verreiben des Minerals mit Wasser der Geruch ziemlich rasch verschwindet und Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung nachweisbar ist, in Betracht, so muss wohl Jeder zugeben, dass hier gar nichts anderes vorliegen kann als das freie Fluor.

Um meine Hypothese zu prüfen, zerrieb ich circa 1 Kilogr. des Minerals in kleineren Portionen unter Befeuchtung mit ammoniakhaltigem Wasser und benutzte das Filtrat und Waschwasser so lange als es alkalisch reagirte stets wieder beim Zerreiben der folgenden Portion.

Das letzte Filtrat wurde mit etwas Natriumcarbonat versetzt, eingedampft, der Rückstand in eine Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure übergossen (wobei sich starker HF-Geruch entwickelte) und mit einer Glasscheibe bedeckt längere Zeit einer Temperatur von $40-50^{\circ}$ ausgesetzt. Das Resultat war

eine sehr bedeutende Corrosion des Glases. Offenbar hatte das freie Fluor entweder dem Ammoniak oder dem Wasser Wasserstoff entzogen, um Fluorwasserstoff zu bilden, welches schliesslich als Fluornatrium beim Abdampfen gewonnen wurde. Meine Ansicht ist daher als richtig bewiesen. —

Ueberdiess wurden noch mehrere Controlversuche in der eben beschriebenen Weise, sowohl mit nicht riechendem Flussspath, als auch solchem, dem der riechende Körper schon durch Behandlung mit Ammoniak entzogen war, angestellt, da der Flussspath nicht vollkommen unlöslich in Wasser ist; und in der That wurde auch hier eine Reaction erhalten. Dieselbe war aber so ausserordentlich schwach, dass hieraus kein ernstlicher Einwurf abgeleitet werden kann.

Die nächste Frage war nach der Natur des Fluorids, welches Fluor abgespalten hatte. Da die dunkle Flussspathvarietät häufig geringe Mengen Cer enthält, so erscheint es mir wahrscheinlich, dass das Cerfluorid jener gesuchte Körper ist. In Verbindung mit Fluorcalcium mag es bei niederer Temperatur abgeschieden worden sein und später als die Temperatur der Umgebung eine mässige Erhöhung erfuhr allmählig der Dissociation in Fluorid und Fluor verfallen sein, ähnlich wie das Mangantetrachlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur dissociirt. —