

Das gezähmte Element : Entwicklung und Bedeutung der Fluorchemie

Autor(en): **Kurzer, Frederick**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Prisma : illustrierte Monatsschrift für Natur, Forschung und Technik**

Band (Jahr): **5 (1950)**

Heft 3

PDF erstellt am: **10.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-653674>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

DAS GEZÄHMTE ELEMENT

Entwicklung und Bedeutung der Fluorchemie

Von Frederick Kurzer

Im Verlauf einer wissenschaftlichen Arbeit, die ein besonderes Problem lösen soll, begegnet man fast immer unerwarteten Hindernissen, die aus dem Wege geräumt werden müssen, bevor man seinen Weg befriedigend fortsetzen kann. Die endgültige Lösung wirft oft neues Licht auf andere Fragen oder versorgt uns mit neuen Hilfsmitteln, die breitere Anwendung finden mögen und frisches Leben in Wissensgebiete bringen, die aus Mangel an geeigneten technischen Methoden eine Zeitlang Winterschlaf hielten. So geschieht es oft, daß ein Untersuchungsprogramm Arbeiten in anscheinend fernliegenden Gebieten anregt und schnelle Erfolge in anderen, manchmal gar nicht erwarteten Richtungen bringt.

Solche Situationen ergaben sich mehrmals auch auf dem Gebiete der Atomenergie. Es ist erfreulich, daß die Arbeiten auf diesem Sektor nicht nur zur Erzeugung von Atombomben, sondern auch zur Entdeckung der radioaktiven Isotope, die für biologische und medizinische Untersuchungen wichtig sind, führte. Eine noch weniger vorauszusehende Folge der Atomuntersuchungen war der mächtige Anstoß, der einem bis dahin verhältnismäßig ruhigen, abseitigen Gebiet wissenschaftlicher Forschung, dem Studium des Fluors gegeben wurde. Die Fluorchemie hatte wegen der Schwierigkeiten und Zwischenfälle, die den Umgang mit diesem gefährlichen Material kennzeichnen, früher nur die Aufmerksamkeit weniger Forscher angezogen und mit ein oder zwei Ausnahmen hatten ihre Untersuchungen nur akademisches Interesse. Bei den früheren Untersuchungen hatten mehrere der mutigen Pioniere, wie Thenard, Gay-Lussac und Davy, unter den Giftwirkungen der Fluorwasserstoffsäure zu leiden, und eine Fluorvergiftung machte dem Leben des belgischen Chemikers Louyet ein vorzeitiges Ende.

Obwohl das Element Fluor ein viel zu aktives Element ist, um in der Natur in freiem Zustand vorzukommen, treten Verbindungen mit anderen Elementen häufig auf und sind in Gesteinen weit verbreitet. Die späte Entdeckung des Fluors und das verhältnismäßig langsame Kennenlernen seiner Eigenschaften und Möglichkeiten waren sicher nicht seinem seltenen Vor-

kommen in der Natur, sondern nur den außergewöhnlichen Schwierigkeiten zuzuschreiben, auf die man beim Umgang mit diesem bemerkenswerten Element stieß.

Obwohl fluorhaltige Substanzen, wie Flußspat (Kalziumfluorid) bereits im Mittelalter beschrieben worden waren, gelang es selbst so ausgezeichneten Chemikern wie einem Faraday oder Davy nicht, das Element zu isolieren. Davys Versuche, Fluorwasser, eine fressende, stark rauchende Flüssigkeit, zu elektrolysieren, waren erfolglos geblieben und bis zum Jahre 1883, da der glänzende französische Chemiker Henri Moissan seine neuen klassischen Forschungen begann, war kein bedeutender Fortschritt zu erzielen gewesen. Erst nach dreijähriger, harter Arbeit machte Moissan am 26. Juni 1886 die dramatische Entdeckung, daß der Zusatz von in paar Teilchen des Salzes Fluorwasserstoffkalium zur Fluorwasserstoffsäure die Flüssigkeit leitfähig machte. Schließlich konnte ein elektrischer Strom durch den Apparat gesandt werden und zum erstenmal erschienen Blasen des flüchtigen Elementes Fluor an der Anode. Im Hinblick auf dessen stark fressende (korrosive) Natur baute Moissan seinen ersten Apparat ganz aus Platin, nur die Elektroden waren aus einer Legierung der edlen Metalle Platin und Iridium hergestellt, wurden aber so schnell weggefressen, daß sie an den Enden verstärkt werden mußten, um brauchbar zu sein. Selbst bei der niederen Temperatur, bei welcher der Versuch stattfand, wurden für jedes erzeugte Gramm Fluor 6 g Platin aufgeessen! In den folgenden Jahren wurde der Prozeß in mannigfacher Weise verbessert, aber bis zum zweiten Weltkrieg blieb die Erzeugung von Fluor eine nur in kleinem Maßstab durchgeführte, schwierige Sache. Das Element war noch eine Kuriosität der Laboratorien und im Handel nicht erhältlich.

Die während des Krieges plötzlich einsetzende Nachfrage nach Fluorverbindungen verlangte eine Erzeugung in großem Maßstab, und die elektrolytische Methode wurde so erfolgreich verbessert, daß das Element tonnenweise hergestellt wurde. Man entdeckte — Moissan hatte es bereits vorausgeahnt —, daß bei vollkommen trockener Fluorwasserstoffsäure das

teuere Platin durch andere Metalle oder Legierungen ersetzt werden konnte. Durch Arbeitsgruppen chemischer Ingenieure wurde das Verfahren voll entwickelt, elektrolytische Zellen aus Stahl oder Nickel mit massiven Kohlenstoffelektroden, die fähig waren, den benötigten starken Strom auszuhalten, wurden entworfen und gebaut. Zu gleicher Zeit mußten verlässliche Methoden gefunden werden, um die Gefahren, die beim Umgang mit der Lagerung von großen Mengen Fluor entstehen, weitgehend zu verringern.

Fluor erzeugt bei der leisesten Berührung mit der Haut tiefe Brandwunden und greift die Schleimhäute im allgemeinen und die Augen ernstlich an. Die Apparaturen, die für die Erzeugung von Fluor bestimmt waren, mußten mit ungewöhnlicher Sorgfalt entworfen werden,

um auch die kleinste Undichtigkeit zu vermeiden. Obwohl trockenes Fluorgas sicher durch Röhren aus Kupfer und anderen Metallen gepumpt werden kann, müssen diese und alle Verbindungsstücke peinlich rein gehalten werden, da ein Schmutz- oder Fettfleck eine Verbrennung auslösen und so zu einer heftigen Explosion führen kann.

Als man während des Krieges Fluor in großen Mengen zu erzeugen begann, wurde es sofort nach der Herstellung verwendet. Es schien jedoch bald nötig, das Gas zu lagern und zu transportieren. Man arbeitete zuverlässige Verfahren aus, Nickelzylinder zu füllen, die 2,5 kg Fluor unter einem Druck von 200 kg auf den Quadratzoll enthielten. Man wußte, daß schon der Umgang mit Fluor unter normalem Druck besondere Umsicht erforderte. Bei dem unter

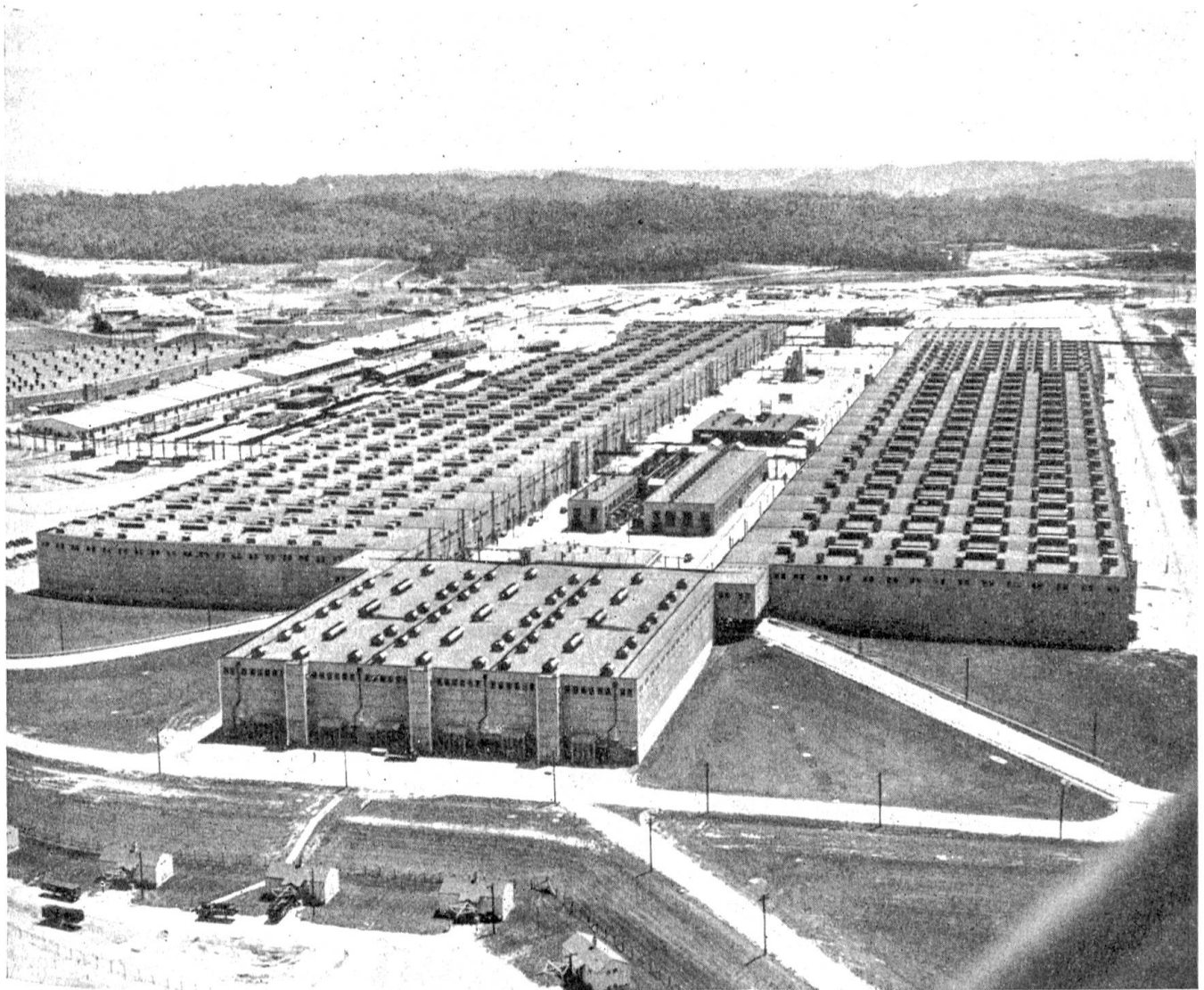


Abb. 1. Um die für die Aufspaltung des Uraniums notwendige gasförmige Diffusion durchzuführen, benötigte man in den Atomenergie-Anlagen von Oak Ridge in USA. große Mengen von Uraniumhexafluorid, die in diesem „K 25“ genannten Gebäudekomplex hergestellt wurden

(Photo N. Y. T.)

hohem Druck stehenden Gas mußten die Vorichtsmaßregeln noch verstärkt werden. Besonders entworfene Ventile, die keine Schmirung erforderten, wurden verwendet, da Fluor unter Druck mit Schmiermitteln schnell Verbindungen eingeht und einen „heißen Punkt“ verursachen kann, von dem aus das Metall des Zylinders weiter angegriffen wird.

Als 1941 die Notwendigkeit auftauchte, große Mengen Uran in seine Isotopen zu zerlegen, war eine Verbindung dieses Metalls erforderlich, die durch einen gasförmigen Diffusionsprozeß fraktioniert werden konnte. Man kam bald darauf, daß die geeignetste Form, in der Uran zu diesem Zweck zu verdampfen war, seine Verbindung mit Fluor, nämlich Uraniumhexafluorid, UF_6 , war. Der plötzliche und dringende Bedarf an dieser Substanz führte zu einem entschlossenen und systematischen Studium des Fluors, sowohl in England wie in den Vereinigten Staaten. Uraniumhexafluorid ist eine der reaktionsfähigsten aller bekannten Substanzen und hat auf viele Stoffe, aus denen chemische Erzeugungsstätten erbaut sind, eine heftige zerstörende Wirkung. Diese Eigenschaft der Uraniumfluoride beruht auf der Leichtigkeit, mit der sie einen Teil ihres hochaktiven Fluors abgeben. Dieses besitzt die mächtige Neigung, in die Moleküle seiner Nachbarn einzutreten und dort tiefgreifende Veränderungen herbeizuführen.

Dieser „Fluorisierungsprozeß“ verursacht die rasche Zerstörung von Metallen und anderem täglich gebrauchten Material. Die chemischen Ingenieure, die Fabriken zu planen hatten, wo man mit Uraniumfluorid in großen Mengen arbeiten mußte, mußten nach Stoffen suchen, die diesen Verbindungen gegenüber widerstandsfähig blieben und aus denen man Gefäße, Röhren und andere Apparate machen konnte. Es war nun bekannt, daß man unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen mit Fluor und einigen seiner fressenden Derivate in Anlagen arbeiten kann, die aus den üblicherweise in der chemischen Industrie verwendeten Metallen hergestellt sind. In den früheren Stadien des Atomenergie-Vorhabens gingen die Chemiker das Korrosionsproblem von einem anderen Gesichtspunkt aus an. Dadurch wurde das Fluorforschungsprogramm noch mehr ausgeweitet und führte zu einem gründlichen Studium der „Fluorkohlenstoffe“. Diese Verbindungen sind bereits mit Fluor gesättigt und nehmen keines mehr auf. Sie werden daher von Fluor und Uraniumhexafluorid nicht an-

gegriffen. Man hoffte unter diesen Substanzen fluorbeständiges Material für konstruktive Zwecke und für die Verwendung als Schmiermittel zu finden.

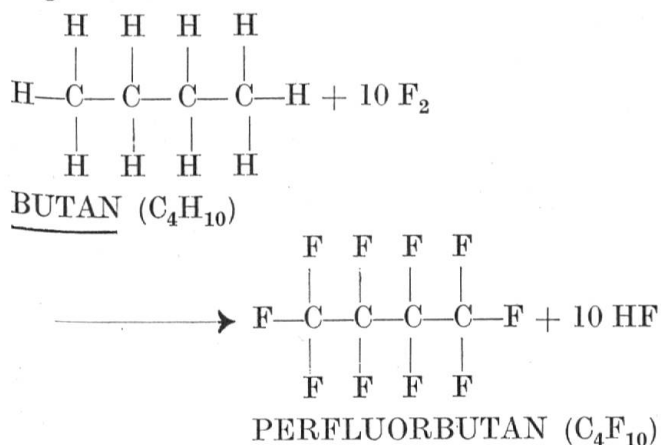
Die atemberaubende Eile, mit der dieses dringende Problem gelöst und vom Laboratoriumsversuch in die fabrikmäßige Großherzeugung übertragen wurde, machen diese Leistung zu einer der hervorragendsten auf dem Gebiete der Forschung und Auswertung. Die ersten Versuche mit Fluorkohlenstoffen wurden Mitte 1941 begonnen. 1942 wurde ein breites Forschungsprogramm aufgestellt und die Arbeit an einigen der Hauptfragen für die technische Herstellung setzten erst spät im Jahre 1942 ein. Trotzdem waren diese neuen fluorbeständigen Stoffe bereits in genügender Menge hergestellt, als man die ersten Diffusionsanlagen für die Aufspaltung des Uraniums in Oak Ridge erprobte.

Gleichlaufend mit der Erzeugung von Fluor im großen Maßstab wurde eine Menge von Fluorverbindungen hergestellt. Man widmete dabei den „Fluorkohlenstoffen“ eine besondere Aufmerksamkeit, von denen man eine große Widerstandskraft gegen chemische Veränderungen erwartete. Ausgangspunkt für die Herstellung waren die aus Petroleum gewonnenen Kohlenwasserstoffe.

Petroleum besteht aus einer Mischung von vielen verschiedenen Kohlenwasserstoffen, deren Moleküle nur aus Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen in unterschiedlichen Mengen und Verkettungen aufgebaut sind. Größe und Gestalt der einzelnen Moleküle bestimmt die Eigenschaften und das Aussehen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe. Je größer z. B. die Moleküle, um so höher die Temperatur, bei welcher der Kohlenwasserstoff schmilzt oder siedet. Dank der Unterschiede in den Siedepunkten können die Bestandteile des Rohöls durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Die Fraktionierung des Petroleums ergibt eine vollständige Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren erste paar Mitglieder entzündliche Gase sind, denen Flüssigkeiten mit niedrigem, dann solche mit höherem Siedepunkt folgen; dann kommen dicke Öle und schließlich wachsartige Körper. Die verschiedenen Kohlenwasserstoffe werden als Treibstoff für Motoren, Schmiermittel und Paraffin verwendet. Wenn man die Wasserstoffatome dieser Kohlenwasserstoffe durch Fluor ersetzt, erhält man eine vergleichbare Reihe von Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Fluor bestehen, die sogenannten

„Fluorkohlenstoffe“. Um irgendeinen Kohlenwasserstoff in den entsprechenden Fluorwasserstoff zu verwandeln, wird eine Mischung des Kohlenwasserstoffdampfes mit Fluor (durch neutrales Stickstoffgas verdünnt, um die Reaktion zu bremsen) über eine erhitzte Substanz, z. B. Kupferdrehsäge mit einer dünnen Lage von Silberfluorid, geleitet, die als Katalysator wirkt und eine langsame und kontrollierbare Reaktion fördert. Das Fluor tritt in die Verbindung ein und verdrängt die Wasserstoffatome aus den Molekülen. Die „freien Posten“ werden sofort von Fluoratomen eingenommen, so daß der gesamte Wasserstoff rasch durch Fluor ersetzt ist und man Fluorkohlenstoff erhält.

Chemisch ausgedrückt sieht dieser Vorgang folgendermaßen aus:



Man verbesserte auch noch andere Methoden zur Gewinnung wertvoller Fluorkohlenstoffe aus Petroleumprodukten. Kobalttrifluorid, ein Ergebnis der im großen durchgeführten Fluorierung, und Fluorwasserstoffsäure erwiesen sich für diese Zwecke als sehr erfolgreiche „Fluorisierungsmittel“. Die so erhaltenen Fluorkohlenstoffe zeichnen sich durch große Widerstandskraft gegen Hitze und chemische Einwirkung aus. Sie sind unempfindlich für Säuren, Basen und Fluor und brennen nicht, im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen. Sobald man entdeckte, daß die einzelnen Fluorkohlenstoffe fast die gleichen Siedepunkte wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe haben, erhielt man eine ähnliche Reihe von Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern, die alle noch dazu die für voll fluorisierte Substanzen so charakteristische hohe Stabilität besaßen. So konnte man „Plasticks“ (Kunstharze) erzeugen, die sowohl Hitze wie chemischer Einwirkung widerstehen. „Fluon“ (Polytetrafluoräthylen, CF_2n) ist ein solches Fluorharz; es ist im Handel als

fibröses weißes Pulver erhältlich, das sich beim Erhitzen in eine gummiähnliche, gallertartige Masse verwandelt und beim Abkühlen wieder setzt. Es wird in jeder gewünschten Form erzeugt, indem man das Pulver zuerst in Formen preßt und dann durch Hitze „versintert“. Obwohl Fluon noch das teuerste von all den Kunstharzen ist, die als Massenartikel verkauft werden, so werden seine außergewöhnlichen Eigenschaften wohl zu einer Anwendung für besondere Zwecke führen: Es ist ungeheuer stabil; es wird von konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Natronlauge nicht angegriffen und hat hervorragende elektrische und mechanische Eigenschaften.

Da die chemische Industrie nun einmal den Umgang mit Fluor gelernt hat, werden die ungewöhnlichen Eigenschaften vieler Fluorverbindungen in zunehmendem Maße die Aufmerksamkeit der Untersuchungschemiker und Ingenieure anziehen. Einige der einfacheren Fluorverbindungen sind natürlich schon seit Jahren wirtschaftlich wichtig. Fluorwasserstoffsäure wird seit langem zum Ätzen von Glas verwendet, Natriumfluorid und Bariumfluorsilikat dienen als Insektenvertilgungsmittel, und Kryolith ist seit 1911 für die Aluminiumerzeugung unentbehrlich. Andere Substanzen, wie Schwefelhexafluorid, wurden „wiederentdeckt“. Diese Verbindung war schon durch Moissan beschrieben worden, doch die Entdeckung seiner hervorragenden Eigenschaften für die Isolierung von hohen Spannungen erweckte erneutes Interesse, und dieses Gas wurde in großen Mengen hergestellt, sobald einmal genügend Fluor vorhanden war.

Die Möglichkeit, Zylinder mit komprimiertem Fluor zu erhalten, öffnete den Weg zu Versuchen mit einem „Fluorwasserstoff-Brenner“, der nach einem ähnlichen Prinzip wie die wohlbekannten Knallgas- und Sauerstoff-Azethylenflammen arbeitet, die man für das Schweißen und Schneiden von Stahl und anderen Metallen verwendet (Abb. 2). Dank seiner großen Reaktionsfähigkeit gibt Fluor,

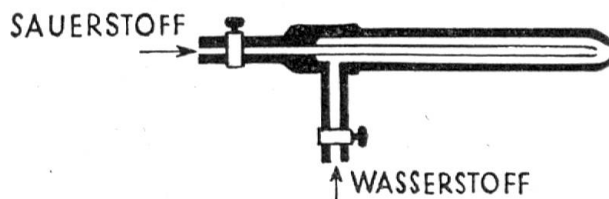
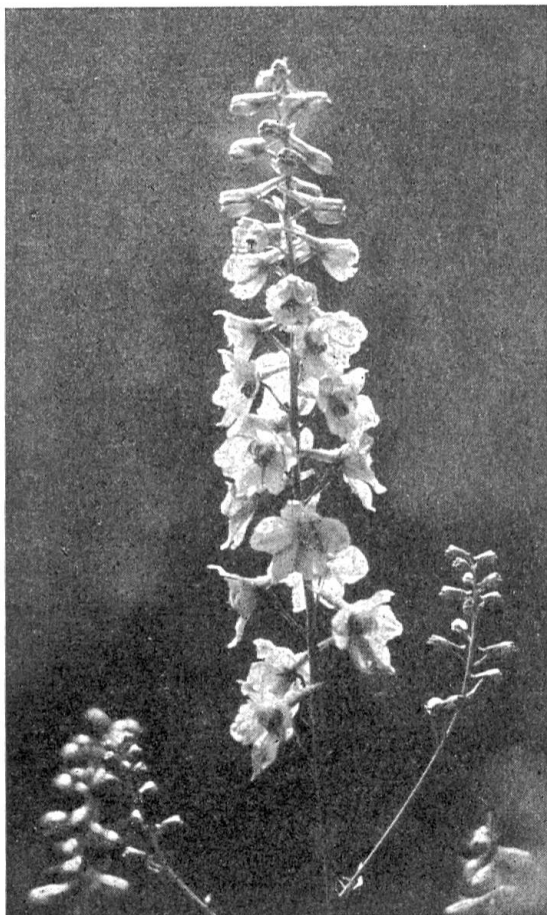


Abb. 2. Schema des Schweiß- und Schneidbrenners mit Wasserstoff und Sauerstoff. Ersetzt man den Sauerstoff durch Fluor, so erhält man eine viel heißere Flamme

Das kleine Porträt



Der Gartenrittersporn (*Delphinium cultorum*), der in die Blumenfülle der früh-sommerlichen Gärten die leuchtenden Blautöne bringt, ist eine „Hybride“, eine Züchtung gärtnerischer Kunst. Während die in Größe und Blütenfarbe ebenfalls sehr variablen Sorten des Einjährigen Rittersporns (*Delphinium ajacis*), der aus dem Mittelmeergebiet stammt, jedes Jahr neu aus Samen gezogen werden müssen, zählen die Hybrid-Rittersporne zu den sogenannten „Stauden“, ausdauernden, mit ihrem Wurzelstock überwinterten Gewächsen. Die Rittersporne sind Hahnenfußgewächse, deren Blüten eigentlich von den schon gefärbten Kelchblättern gebildet werden. Das oberste dieser sogenannten „Perianthblätter“ ist zu einem Sporn umgebildet. Zwei vor diesem Sporn stehende Honigblätter sondern ihren Nektar in diesen ab. Wildwachsend in Getreidefeldern kommt der Feld-Rittersporn (*Delphinium consolida*) vor, der blauviolett blüht.

(Photo: L. Pass)

das mit Wasserstoff in einem üblichen Schneidbrenner gebraucht wird, eine heißere Flamme als die beiden älteren Konkurrenten. Die ersten Versuche zeigten, daß diese stark blauweiße Flamme Kupfer und Nickel mit Leichtigkeit schweißen konnte und Kupferplatten wie ein Messer klar und gleichmäßig schnitt; mit steigender Erfahrung dürfte die „Fluorwasserstoff“-Flamme für Spezialschweiß- und -schneidverfahren wichtig werden. Man erhält noch ermutigendere Ergebnisse, wenn man an Stelle des Elements Fluortrichlorid verwendet. Es muß aber betont werden, daß diese Brenner noch beträchtlich entwickelt werden müssen, bevor an eine kommerzielle Auswertung zu denken ist.

Die interessantesten Ausblicke der Fluorchemie können aber indessen von den Laboratorien für synthetische organische Chemie erwartet werden. Fluor gehört zur „Halogen-Familie“ der Elemente und ist nahe mit Chlor, Brom und Jod verwandt, die in hervorragendem Maße am Aufbau einer Unzahl von organischen Verbindungen beteiligt sind, von denen viele eine physiologische Rolle spielen.

Es scheint sehr aussichtsreich, die entsprechenden Fluor enthaltenden Substanzen aufzubauen und die wechselnden Eigenschaften zu studieren, die sich durch die Einführung des Fluors an Stelle seines weniger gewalttätigen Veters Chlor ergeben. Man hat bereits aus England, besonders von der Universität Birmingham, und aus den Vereinigten Staaten über Resultate auf diesem Forschungsgebiet berichtet. So verwandelt z. B. der Austausch des Chlors durch Fluor die verhältnismäßig harmlose Chloressigsäure in die sehr giftige Fluoresinsäure. Verbindungen der Fluorazetate (die die CH_2F -Gruppe enthalten) verursachen, nach einem verzögerten Prozeß, heftige Zuckungen und Tod; man hat sie als Rattengift vorgeschlagen. Verbindungen, die dem wohlbekannten Insektenvertilgungsmittel „DDT“ entsprechen und an Stelle der üblichen Chloratome Fluor enthalten, sollen bessere Dienste leisten als DDT selbst. Von DFDT (Difluoriddiphenyl-Trichloräthan) z. B. wird hervorgehoben, daß es schneller wirkt, für warmblütige Tiere weniger giftig ist und sich rascher verflüchtigt. Dies vermindert die Gefahr, die sich durch unerwünschte Anhäufung dieser Substanz bei mehrmaliger Anwendung ergeben kann.

Discovery-Unesco.