

## Fluorchemie

Von Dr. phil. P. URECI, Chefchemiker

Forschungsinstitut AIAG, Neuhausen am Rheinfall

Das Mineral, das heute unter dem Namen Flußspat bekannt ist, wurde schon von jeher als Flußmittel in der Metallurgie verwendet. AGRICOLA erwähnt den Flußspat schon 1529 unter dem Namen «Fluores». Die erste Untersuchung einer Fluorverbindung geht auf das Jahr 1768 zurück, als MARGGRAFF<sup>1</sup> eine Mischung von Flußspat mit Schwefelsäure destillierte. Erst 1886 gelang es dem französischen Chemiker MOISSAN<sup>2</sup>, elementares Fluor durch Elektrolyse von wasserfreiem HF zu isolieren. Fluor ist das elektronegativste von allen Elementen, es ist außerordentlich aktiv, was wiederum zur Folge hat, daß seine Verbindungen oft außerordentlich stabil sind. Die Schwierigkeiten, die das Fluor als Element oder in seiner Verbindung mit Wasserstoff als HF dem Chemiker beim Experimentieren bereitet, da es die meisten Werkstoffe außer Platin angreift bzw. zerstört, mögen dazu beigetragen haben, daß die Forschung sich relativ spät mit diesem eigenartigen Halogen befaßt hat. Das Arbeiten mit Fluorwasserstoff und elementarem Fluor sowie mit gewissen Fluorverbindungen können auch schwere Schädigungen der Gesundheit mit sich bringen. LOYET, ein Schüler von MOISSAN, bezahlte seine Hingabe an die Fluorforschung mit dem Leben<sup>2</sup>. Seit etwa 1920 hat

indessen eine intensive Forschungstätigkeit eingesetzt, die durch den Zweiten Weltkrieg wesentlich beschleunigt wurde. Der Krieg hatte zahlreiche neue Anwendungen von Fluor und seinen Verbindungen hervorgebracht. Neu war vor allem das Erscheinen des Fluors in der organischen Chemie. Es gelang, das Fluor wie die andern Halogene in organische Ring- oder Kettensysteme einzuführen. Es waren namentlich die Freone, speziell das Freon 12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), das während des Zweiten Weltkrieges große Bedeutung gewann. Mit Hilfe von Aerosolbomben mit DDT und Freon wurden auf den überseeischen Kriegsschauplätzen die Malaria und andere Tropenkrankheiten von den Truppen ferngehalten. Fluorwasserstoff wurde von der Erdölindustrie benützt zur Fabrikation von Treibstoff mit hoher Octanzahl, was für die Überlegenheit der Luftwaffe von Bedeutung war. Schwefelhexafluorid ist ein extrem gutes Isoliermaterial für Hochspannungsanlagen. Der Fluorkohlenstoffkunststoff «Teflon» ist ein Werkstoff mit neuen Eigenschaften, der Temperaturen von -80 bis +350°C erträgt und chemisch sehr stabil ist. Teflon brachte seinerseits wieder einen großen Fortschritt in der Apparatechnik der Fluorchemie, da es ein ideales Dichtungsmaterial darstellt. Die Verwendung vieler Fluorkohlenstoffverbindungen ist noch durch ihren hohen Preis behindert. So-

<sup>1</sup> *Memoires de Berlin* (1768).

<sup>2</sup> H. MOISSAN, *Le Fluor et ses Composés*, G. Steinheil, Paris 1900.

bald durch Verbilligung ihrer Herstellung die Preise gesenkt werden können, werden sie in der Industrie ausgedehnte Verwendung finden. Ihre extreme Stabilität und Unbrennbarkeit prädestinieren sie als ideale Schmiermittel bei hohen Temperaturen. Als Wärmeaustauscher für hohe Temperaturen dürften ebenfalls Fluorkohlenstoffverbindungen in Frage kommen.

Das Fluor hat schließlich in den letzten Dezennien nicht nur das Interesse des Chemikers, sondern ebenso sehr das des Mediziners und Biologen geweckt. Fluor gehört zu den lebensnotwendigen Spurenelementen, in größeren Mengen jedoch wirkt es als Gift. Besondere Bedeutung kommt ihm beim Aufbau des Zahnschmelzes zu. Dadurch ist der Fluorgehalt des Trinkwassers zu einem wichtigen Problem der Volksgesundheit geworden. 1931 hat man entdeckt, daß es der fortgesetzte Genuß stark fluorhaltigen Trinkwassers ist, der besonders in den USA und Nordafrika bei Mensch und Tier die verbreitete Krankheit des gefleckten Zahnschmelzes bzw. der «gesprenkelten Zähne» verursacht. Bei dieser Zahnfluorose verliert der Schmelz der Zähne seinen normalen Glanz und bekommt braune oder gelbe ineinanderfließende Flecken. Diese Dentalfluorose ist nicht sehr verbreitet, während das Gegenteil, die Fluormangelkrankheit, namentlich in Europa sehr verbreitet ist. Nach SMITH und LANTZ<sup>3</sup> tritt die Dentalfluorose vorzugsweise dort auf, wo das Trinkwasser mehr als 1,5 mg F/l enthält. Andere Forscher (J. M. FLETSCHER<sup>4</sup>) wiesen nach, daß Trinkwasser mit weniger als 1,0 mg F/l für die Entstehung der Zahnkaries verantwortlich ist. In den USA hat man durch Fluorierung des Trinkwassers greifbare Erfolge erzielt, während man bei uns in der Schweiz das Problem durch fluorhaltiges Kochsalz zu lösen versucht. Ein weiteres Problem, das heute eine gewisse Aktualität hat, ist das der Fluor-Rauchschäden. Abgase von Phosphatdüngerfabriken, Glasfabriken, Ziegeln, Emaillieranstalten, Aluminiumhütten und Stahlwerken und auch gewisser chemischer Fabriken enthalten Flußsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Siliciumfluorid, die zu Schäden in der Landwirtschaft führen können. Das Problem wird gegenwärtig hauptsächlich von den Stahl- und Aluminiumindustrien der ganzen Welt eingehend geprüft und durch Absorptions- und Rückgewinnungsanlagen einer Lösung entgegengeführt.

#### *Entwicklung der Fluorchemie in den letzten zwanzig Jahren*

Die Fluorchemie hat in den letzten zwanzig Jahren, besonders in den USA, einen ungeahnten Aufschwung erlebt. Der Flußspatverbrauch der USA ist von 18000 Tonnen (metrischen) im Jahre 1938 auf 120000 Tonnen bei Kriegsende gestiegen. Neben Flußspat bilden Kryolith und Abgase der Phosphatdüngerherstellung das

Ausgangsmaterial für die F-Chemie. Der Verbrauch wird von folgenden Gebieten beansprucht: etwa 42% von der Aluminiumindustrie, etwa 42% für die Stahlindustrie und die Herstellung von Fluorverbindungen und der Rest für die Anreicherung des für Kernreaktionen brauchbaren Uranisotops 235.

Die Fluorchemie benötigt als Ausgangsmaterial zur Herstellung von anorganischen und vor allem organischen Fluorverbindungen reinen wasserfreien Fluorwasserstoff, elementares Fluor und bestimmte reine Fluoride.

Die *technische Herstellung* von HF erfolgt bekanntlich aus  $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Der erhaltene Fluorwasserstoff enthält als Verunreinigungen Si, S und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die Herstellung von *reinstem wasserfreiem HF* erfordert ein besonderes Verfahren, da der technische Fluorwasserstoff durch kein einfaches Verfahren gereinigt werden kann. Die Methode beruht auf der thermischen Zersetzung von  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ . Schon die Darstellung von reinem  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  erfordert besondere Maßnahmen.

#### *Herstellung von elementarem Fluor*

Das am 26. Juni 1886 von HENRI MOISSAN erstmals erhaltene elementare Fluor wurde durch Elektrolyse von wasserfreiem HF erhalten. An der Kathode erhielt er Wasserstoff und an der Anode das sehr reaktionsfähige Fluor. Die Elektrolyse gelang aber nur, weil sein wasserfreier Fluorwasserstoff KF enthielt, denn reiner HF hat keine Leitfähigkeit. Während des Ersten Weltkrieges gelang es, das Verfahren von MOISSAN zu verbessern durch Elektrolyse von geschmolzenem  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ .

Während des Zweiten Weltkrieges wurde die technische Herstellung von Fluor durch neue Verfahren realisiert. Die diesbezügliche Literatur ist sehr umfangreich. Eine gute Übersicht bildet die Sondernummer über Fluorchemie von *Ind. & Eng. Chem* 39 (1947) 235-435.

Elementares Fluor wird bei der Herstellung von Uraniumhexafluorid benötigt, das bei der Anreicherung von  $\text{U}^{235}$  große Bedeutung hat.

Die wirtschaftliche und technische Herstellung von elementarem Fluor erfolgt in den USA z. B. nach dem Verfahren der The Harshaw Chemical Company, Cleveland:

Elektrolyse in einer 1000-A-Zelle aus Stahl, umgeben von einem Wasserbad, mit Anode aus Kohle mit Cu imprägniert. Das Diaphragma ist aus Monel. Der Elektrolyt besteht aus  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  mit 1,0 bis 1,5% LiF als Additiv. Temperatur 95 bis 115°C, Spannung 9 bis 9,5 V. Die Betriebsdauer beträgt etwa 13 Monate ohne Unterbruch. Die ungewöhnlichen Eigenschaften des Fluors, des aktivsten aller Elemente, erfordert besondere Maßnahmen für die Aufbewahrung und den Umgang. Als Werkstoffe haben sich folgende bewährt: Nickel, Monel, Aluminium und Magnesium. Eisen und Stahl werden besonders bei höherer Temperatur (500°C) stark angegriffen. Fluor siedet bei -180°C, es muß daher in Druck-

<sup>3</sup> M. C. SMITH und L. LANTZ, *Ariz. Agric. Exp. St. Techn. Bull.* 32 (1931) 253.

<sup>4</sup> *Brit. med. J.* 1949, II, 285.

flaschen komprimiert werden. Ein diesbezüglicher Kompressor wurde von der Hooker Electrochemical Corporation, Niagara Falls, entwickelt. Es kommen spezielle Werkstoffe und Öle zur Verwendung. Einfacher gestaltet sich die Verwendung von Fluor in einer Mischung von 20% F<sub>2</sub> und 80% N<sub>2</sub>.

#### Schwefelhexafluorid SF<sub>6</sub>

Schwefelhexafluorid wurde 1942 erstmals in größeren Mengen für die General Electric Company von der Hooker Electrochemical Company hergestellt. Es soll sich als Isolationsmedium bei Spannungen bis zu 5600000 V bewährt haben. Die Herstellung erfolgte durch Verbrennung von Schwefel in einem Fluorgasstrom. Es bilden sich auch niederwertige Verbindungen wie S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub> und S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, die sehr giftig sein sollen und stark korrodierend wirken, während das Hexafluorid sehr stabil, ungiftig und unbrennbar ist.

Anderer Fluoride, die mittels elementarem Fluor hergestellt werden, sind Chlortrifluorid ClF<sub>3</sub>, Bromtrifluorid BrF<sub>3</sub>, Kobalttrifluorid CoF<sub>3</sub>, Mangantrifluorid MnF<sub>3</sub>, Quecksilberfluorid HgF<sub>2</sub> und Silberdifluorid AgF<sub>2</sub>.

Im Gegensatz zu Schwefelhexafluorid sind diese Fluoride alle sehr aktiv, sie werden für die Fluorierung organischer Verbindungen benützt, wenn elementares Fluor zu heftig reagiert.

Bortrifluorid hat als Katalysator bei organischen Reaktionen ausgedehnte Anwendung gefunden.

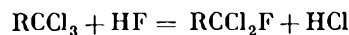
#### Organische Fluor-Chemie<sup>5</sup>

Großen Auftrieb erhielt die Fluorchemie durch die Einführung des Fluoratoms in organischen Verbindungen. Durch ein neues Verfahren von J. H. SIMONS (Fluorine Laboratories, The Pennsylvania State College, Pennsylvania), bei dem die Einführung des Fluoratoms direkt in der elektrolytischen Zelle vorgenommen wird, können viele organische Verbindungen mit Fluor hergestellt werden. Das Verfahren wird von der Minnesota Mining and Manufacturing Company ausgenützt. Organische Fluorverbindungen, die wegen ihren besonderen Eigenschaften als Isolierflüssigkeiten, Feuerlöschagenzien, Schmiermittel und Schmiermitteladditivs usw. verwendet werden, sind: Fluorkohlenstoff (z. B. C<sub>2</sub>F<sub>8</sub>), Perfluoräther (z. B. C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>O), Perfluoramine (z. B. [C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]<sub>3</sub>N) und Fluorcarbonsäuren (z. B. C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-CO<sub>2</sub>H).

Eine besondere Klasse bildet die bereits erwähnte Familie der Freone, gemischte Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe. Diese finden ausgedehnte Verwendung in Kühlaggregaten und in der Luftkonditionierung sowie als Treib- und Lösungsmittel für DDT-Bomben, Farbspritzgeräte und in der Kosmetik. Freone wurden bereits 1930 von Du Pont in den Handel gebracht. Die verschiedenen Freone sind der Einfachheit halber numeriert, z. B.:

F 11 =	CCl <sub>3</sub> F	Trichlormonofluormethan
F 12 =	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Dichlordifluormethan
F 21 =	CHCl <sub>2</sub> F	Dichlormonofluormethan
F 22 =	CHClF <sub>2</sub>	Monofluordichlormethan
F 113 =	CCl <sub>2</sub> F-CClF <sub>2</sub>	Trichlortrifluoräthan
F 114 =	CClF <sub>2</sub> -CClF <sub>2</sub>	Dichlortetrafluoräthan

Die Freone werden hergestellt durch Reaktion eines Chlorkohlenwasserstoffs mit wasserfreiem Fluorwasserstoff in Gegenwart eines Antimonhalogens als Katalysator nach der Gleichung



Die Siedepunkte der Freone erstrecken sich über einen weiten Temperaturbereich. Ihre Auswahl erfolgt je nach Bedürfnis.

Genetron sind Chlor-Fluoräthane der General Chemical Company. Genetron 11 und 12 entsprechen den Freonen 11 und 12.

Unter den fluorhaltigen Äthylen-Polymerisaten als Kunststoff- und Dichtungselemente haben das Polytetrafluoräthylen (Teflon) und Polytrifluorchloräthylen (Hostafion) schon ausgedehnte praktische Verwendung gefunden.

Als Dichtungselemente in der Apparate- und namentlich in der Hochvakuumtechnik sind sie heute bereits unentbehrlich geworden.

Von ausschlaggebender Bedeutung sind folgende Eigenschaften:

1. Hervorragend gute Beständigkeit, insbesondere gegen Säuren, Laugen und Lösungsmittel.
2. Temperaturbeständigkeit von -80 bis +350°C (Teflon).
3. Nichtklebende Oberfläche.
4. Vorzügliche Isolationseigenschaften (Durchschlagfestigkeit = 40 bis 80 kV/mm).

#### Schlußbemerkungen

Diese kurze Betrachtung führt zu der Feststellung, daß die Fluorchemie bereits heute eine wichtige Stellung in der wissenschaftlich-chemischen Forschung und in der Technik einnimmt, obschon sie noch ganz in den Anfängen steckt. Es sind wenige, hauptsächlich amerikanische Forscher, die dieses Gebiet der Chemie in den letzten zwanzig Jahren stark entwickelt und vorangetrieben haben.

Fluor ist das elektronegativste aller Elemente. Seine extremen Eigenschaften tragen zur Erweiterung unserer Kenntnisse über chemische Umsetzungen und Reaktionsmechanismen bei, und sie gestatten die Synthese vieler interessanter neuer Stoffe mit neuen Anwendungsmöglichkeiten.

Viele Fluorverbindungen zeichnen sich, wie das Fluor selbst, durch auffallende Eigenschaften aus, auf der

<sup>5</sup> J. H. SIMONS, *Fluorine Chemistry*. Vol. I, New York 1950, Vol. II, New York 1954.

einen Seite wegen der großen Stabilität, auf der andern Seite wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit. Es gibt Fluorverbindungen, die zu den ungiftigsten Substanzen gehören, während andere zu den giftigsten gezählt werden müssen.

Fluorverbindungen werden in der chemischen Forschung und Technik mehr und mehr eine wichtige Rolle spielen, und die Zukunft läßt weitere überraschende Entdeckungen und Anwendungen auf dem Gebiet der Fluorchemie erwarten.