

Zur Geschichte der Fluorchemie und Halogene

Prof. Dr. H. Meinert, Universität Ulm,
Lehrstuhl Chemie biokompatibler Verbindungen,
Parkstr. 11, 7900 Ulm

Die Elemente der VII. Hauptgruppe Fluor, Chlor, Brom und Iod faßt man unter dem Namen Halogene (Salzbildner) zusammen, weil sie sich unmittelbar mit Metallen zu Salzen, den Halogeniden, verbinden, von denen das Natriumchlorid, NaCl, als Kochsalz am längsten bekannt ist. Zu den Halogenen zählt auch das Element Astat, das als radioaktives Zerfallsprodukt von Uran und Thorium vorkommt.

Fluor

Das heute als Flußspat bekannte Material wurde schon seit frühen Zeiten als metallurgisches Flußmittel benutzt. In diesem Zusammenhang wurde unter dem Namen *Fluores* von Basilius Valentinus am Ende des 15. Jahrhunderts und von G. Agricola im Jahre 1529 berichtet. Die Bezeichnungen *Fluss*, *Flussspat*, *Glasspat*, *Fluorite* und *Spath Fusible* wurden dafür synonym im 18. Jahrhundert verwendet, wobei Flußspat gemischt mit Schwefelsäure von H. Schwanhardt 1670 zum Glasätzen eingeführt wurde. Dieser Prozeß wurde weit bekannt.

Die erste chemische Untersuchung über Fluorverbindungen wurde 1768 von A.S. Marggraf vorgenommen, wobei er ein Gemisch von Flußspat und Schwefelsäure in einer Glasretorte destillierte. Die Abscheidung eines weißen Festkörpers aus dem Destillat im Auffanggefäß wurde als "flüchtige Erde" aus dem Flußspat bezeichnet. Erst C.W. Scheele erkannte 1786, daß bei diesem Experiment eine Säure entstanden sein mußte, die er Flußsäure, *l'acide fluorique*, nannte. Zu dieser Zeit gab es manche Unstimmigkeiten über die Natur dieser Substanzen, wobei durch die Bildung von Fluorkieselsäure infolge des Angriffes an dem gläsernen Auffanggefäß sich der Sachverhalt verkomplizierte. So faßte A.L. Lavoisier (1789) die *l'acide fluorique* als ein Oxid eines unspezifischen Radikals auf. Tatsächlich war Scheeles Flußsäure ein Gemisch von zwei Säuren, die erst ein Jahrhundert später (1811) von J.L. Gay-Lussac und L.J. Thenard erkannt wurden. Sie führten die Destillation von Flußspat mit Schwefelsäure in Blei- oder Silberapparaturen aus und untersuchten die Reaktion des Destillates mit Glas und konnten so die Unterscheidung von Fluorwasserstoffsäure und Hexafluorokieselsäure treffen.

Chlor als Element wurde von H. Davy 1810 erkannt. Entsprechend der in den folgenden Jahren entstandenen Korrespondenz zwischen H. Davy und A. Ampère erkannte letzterer, daß die Säure aus Flußspat und Schwefelsäure sich ähnlich verhalten müßte wie die Säure, die aus Wasserstoff und Chlor be-

steht. Diese Ansicht wurde allgemein akzeptiert, und tatsächlich markierte sie einen Wendepunkt in der Fluorchemie. Danach gab es zwar noch ein wenig Unklarheit über die Natur der Fluorwasserstoffsäure, doch der allgemeine Fortschritt der anorganischen Chemie zu Beginn des 19. Jahrhunderts, u.a. durch die Untersuchung und Beschreibung von Metallfluoriden, hellte diesen Sachverhalt auf. So konnte erstmals 1809 von Gay-Lussac und Thenard eine reine und hochkonzentrierte Fluorwasserstoffsäure durch Erhitzen von kiesel-säurefreiem Flußspat mit konz. Schwefelsäure in Bleigefäßen dargestellt werden. Die Präparation von wasserfreiem Fluorwasserstoff gelang erstmals 1856 E. Fremy durch Erhitzen von Kaliumhydrogenfluorid.

Im Gegensatz zu Chlor, Brom und Iod wurde Fluor noch vor seiner Isolation entsprechend der quellenbezogenen Nomenklatur so benannt. Der Urheber dieses Namens war der französische Physiker und Mathematiker A. Ampère, der aus Interesse an der Chemie auch schlußfolgerte, daß Fluorwasserstoffsäure sich analog der Chlorwasserstoffsäure verhalten müßte. In einem Brief an Davy im Jahre 1810 drückt er die Vermutung aus, daß die unbekannte Substanz, in Fluorwasserstoffsäure an Wasserstoff gebunden, möglicherweise durch Elektrolyse von der wasserfreien Säure an Kohleanoden isolierbar sein sollte (wie in modernen Fluorzellen!). Während Ampère in diesem Brief noch den Ausdruck *l'oxy-fluorique* für Fluor verwendete, ersetzte er in einem zweiten, 1812 an Davy gerichteten Brief den Begriff *l'oxy-fluorique* durch *le fluore*, auch in Übereinstimmung mit der zuvor angenommenen Benennung von "Chlor". Davy billigte dies öffentlich im Juli 1813, und von da an wurde das Element im engl. *fluorine*, im frz. *le fluor*, im dtsh. *das Fluor*, im ital. *il fluoro* genannt. Nicht wesentlich ist, daß Ampère selbst nachträglich noch den Begriff *le fluore* zugunsten von *le phthore* (griech. *phthoros*, zerstörend) aus etymologischen Gründen ändern wollte, weil dieses Element die Kraft zu zerstören, zu verderben habe. Es blieb aber bei der vorgenannten Namensgebung.

Das Element Fluor selbst blieb für viele Jahre unbekannt, trotzdem zahlreiche Untersuchungen zu seiner Isolierung vorgenommen wurden. Die diesbezüglich frühesten Experimente von Davy waren dadurch ungeeignet, da er versuchte, Flußsäure in Gefäßen aus Schwefel, Kohle, Gold oder Platin zu elektrolysieren, wobei aber nur eine Wasserzersetzung stattfand. Andere Elektrolysen könnten zwar zur intermediären Bildung von Fluor geführt haben, aber dabei erfolgte doch nur der Angriff am Anoden- oder Gefäßmaterial. Die Elektrolysen geschmolzener Fluoride wurden von M. Faraday (1834) untersucht. G.J. Knox (1840) elektrolysierte geschmolzenes Bleifluorid, und Fremy elektrolysierte Kalzium- und Kaliumfluoride. Zu erwähnen sind auch G. Gore's Experimente (1870) mit geschmolzenem Silberfluorid und auch die von H. Moissan (1884) über Elektrolysen von Arsentrifluorid, das durch Zusatz von Kaliumhydrogenfluorid leitend gemacht wurde. Zur gleichen Zeit etwa liefen Moissan's elektrochemische Untersuchungen mit Gemischen von wasserfreiem Fluorwasserstoff und Kaliumfluorid, die dann 1886 zum Erfolg führten.

Parallel zu den Versuchen Fluor auf elektrochemischem Wege darzustellen, gab es sehr viele Bemühungen, das Fluor auf chemischem Wege zu erhalten. Zu allen diesen Untersuchungen dienten die Reaktionen, die damals zur Darstellung des Chlors bekannt waren. Einige dieser Experimente waren vermutlich zumindest teilweise erfolgreich, und das offensichtliche Scheitern muß eher auf die Isolierung des Gases als auf die schlechte Reaktionswahl zurück-

zuföhren sein. Die thermische Zersetzung von Fluoriden des Quecksilber, Silber und Platin, die von Fremy 1856 untersucht wurde, führte zu keinem Ergebnis. Im Falle, daß die Verbindungen trocken waren und, falls Feuchtigkeit zugegen war, wurde dabei nur Fluorwasserstoff gebildet. Das Erhitzen von $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CeF}_4 \cdot 3\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ führte zu einem nach Chlor riechenden Gas. Ein gleiches Ergebnis wurde mittels PbF_4 und K_2MnF_5 erhalten. Moissan machte auch etliche ergebnislose Experimente, sowohl bei der thermischen Zersetzung fluorhaltiger Verbindungen als auch bei der Einwirkung von Funkenentladungen auf gasförmige Fluoride wie SiF_4 , PF_3 , PF_5 , BF_3 und AsF_3 .

Die Reaktion von Metallfluoriden (K, Na, Hg, Ag) mit Chlor, Brom oder Iod wurde von H. Davy 1813 und von G. Aimé 1835 untersucht. G.J. Knox und Th. Knox studierten 1836 die Einwirkung von Chlor auf Quecksilber- und Bleifluoride in Flußspatgefäßen, wohingegen Gore 1870 eine ähnliche Untersuchung mittels der Reaktion zwischen Chlor und Silberfluorid vornahm. Die Reaktion verlief bei mittleren Temperaturen langsam, bei Rotglut schnell, doch es wurde in keinem Falle Fluor isoliert, obgleich entweder das freie Element oder Chlorfluoride dabei entstanden sein mußten. Verständlicherweise führte auch die Oxidation von Fluorverbindungen nicht zur Darstellung des Elementes. Die Reaktion zwischen BF_3 und Pb_3O_4 verlief bei Rotglut ergebnislos. Es ist zweifelhaft, ob bei der Reaktion von HF mit HNO_3 oder von CaF_2 mit KMnO_4 und konz. H_2SO_4 (T.L. Phipson, 1861) überhaupt Fluor entstanden war. 1867 behauptete J.P. Prat, daß Fluor und Sauerstoff bei der Reaktion zwischen KF, MnO_2 und KNO_3 oder zwischen CaF_2 und KClO_3 oder KClO_4 freigesetzt worden waren. Dies wurde jedoch nicht bestätigt, ebensowenig wie die 1885 von Gore behauptete Bildung von Fluor beim Erhitzen eines Gemisches von HF und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Es gab noch eine Vielzahl von Versuchen zur Isolierung des Elementes Fluor, die aber alle ergebnislos blieben oder von vornherein ergebnislos bleiben mußten.

Die Darstellung von elementarem Fluor gelang schließlich 1886 H. Moissan durch Elektrolyse von in flüssigem Fluorwasserstoff gelöstem KHF_2 in einem U-Rohr aus Platin unter Verwendung von Platinelektroden.

Es war der 26. Juni 1886, als Moissan in Gegenwart mehrerer Fachkollegen zum ersten Male eine deutliche Menge von elementarem Fluor herstellen konnte. Am folgenden Montag, dem 28. Juni, wurde Moissan's Erfolg der Academie des Sciences, Paris, in einem kurzen Schreiben "Einwirkung des elektrischen Stromes auf wasserfreie Fluorwasserstoffsäure" übermittelt. In diesem Schreiben wurden die Apparatur, das Reaktionsmedium und Reaktionsprodukte, Wasserstoff an der Katode und Fluor an der Anode beschrieben. Dabei wurde die enorm hohe Reaktivität des Anodengases dadurch dokumentiert, daß es Quecksilber sofort in Quecksilberfluorid überführte, Wasser unter Bildung von Ozon zersetzte. Phosphor verbrannte unter der Bildung von Phosphorfluorid, Schwefel schmolz. Aus Kaliumchlorid wurde Chlor freigesetzt. Während an Kohle kein Angriff festgestellt wurde, entzündete sich ein Quarzkristall unter heftiger Verbrennung und Bildung von Siliziumfluorid. Die verwendete Platin-Iridium-Anode wurde stark korrodiert, während die Platin-Katode intakt blieb. In einem zweiten, am 19. Juli 1886 an die französische Akademie der Wissenschaften gerichteten Brief präziserte Moissan seine Entdec-

kung durch weitere qualitative und quantitative Angaben über die Bildung und das Reaktionsverhalten des Fluors, wonach "das Gas, das bei der Elektrolyse von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure oder von Kaliumhydrogenfluorid gebildet wird, definitiv Fluor ist". In der nächstfolgenden Zeit gab Moissan noch weitere aufsehenerregende Berichte über die außerordentliche Reaktivität des elementaren Fluors. Weil dieses Element so heftig mit vielen anderen Elementen, ihren Verbindungen, insbesondere organischen Stoffen reagiert, bezweifelte Moissan den nutzbaren Umgang bei diesem Element, und er stellte skeptisch fest: "Wird das Fluor je eine Anwendung finden? Das ist schwierig vorherzusagen!"

Mit der Entdeckung von Moissan, sowie mit den 1892 begonnenen Untersuchungen von F. Swarts, der insbesondere die Antimonchlorofluoride zur Fluorierung organischer Halogenverbindungen gemäß Chlor-Fluor-Austauschreaktionen einführte, war der Grundstein für eine moderne Fluorchemie gelegt. Doch wurden in der Folgezeit, wegen der äußerst aggressiven Eigenschaften und der schwierigen Handhabung, keine weiteren Untersuchungen mit elementarem Fluor durchgeführt.

Erst seit etwa 1920 begann durch die Arbeiten von O. Ruff eine neue Aera in der Chemie des Fluors. In den wenigen Jahren bis 1935 erarbeiteten Ruff und Mitarbeiter praktisch das gesamte Gebiet der anorganischen Fluorchemie. So wurden alle bisher bekannten Halogenfluoride, mit Ausnahme von IF , IF_3 und ClF_5 , erstmals dargestellt. Da jedoch das zu ihrer Gewinnung erforderliche Fluor selbst nur in geringer Menge erhalten werden konnte, war die Ausbeute an Reaktionsprodukten so gering, daß sie lediglich zur Bestimmung der wichtigsten physikalischen Konstanten und zu einigen Beobachtungen ihrer großen Reaktivität ausreichte. Es ist angesichts der damaligen apparativen und technischen Unzulänglichkeiten nur allzu verständlich, wenn später gewisse Korrekturen nötig wurden.

Trotzdem stellen die Arbeiten von O. Ruff und Mitarbeitern eine einmalige Pionierleistung in der Geschichte der anorganischen Chemie dar. So erkannte auf Grund dieser Forschungsergebnisse über die Halogenfluoride L. Pauling 1933, daß auch die schweren Edelgase wegen der mit wachsendem Atomgewicht fallenden Ionisierungsenergien möglicherweise mit Fluor- oder Sauerstoff Verbindungen bilden könnten. Er sagte von Krypton und Xenon Hexafluoride, XeF_8 als stabile Verbindung und die Säure H_4XeO_6 voraus.

Vergebens versuchten noch im selben Jahr O. Ruff und W. Menzel Argon- und Xenonfluoride und D. Jost und A. Kaye Xenonfluoride darzustellen. Jost und Kaye setzten Gemische von Xenon und Fluor elektrischen Entladungen aus und waren damit gemäß unseren heutigen Kenntnissen dem Ziel am nächsten. Wäre die Quarzapparatur eventuell gut gekühlt gewesen, so hätten die Xenonfluoride schon 30 Jahre früher entdeckt werden können. Da es aber nicht gelungen war, die Existenz einer der vorausgesagten Verbindungen zu bestätigen, und da die damals von Erfolgen begleitete Kosselsche Elektronentheorie der Valenz die Stabilität der Edelgaskonfiguration unterstrich, wurde die Ansicht weiter bekräftigt, daß Edelgase keine chemischen Reaktionen eingehen können.

Mit dem von G. Balz und G. Schiemann 1927 eingeführten Diazoniumfluoroborat-Verfahren setzte gleichzeitig eine intensive Bearbeitung auch der aromatischen Fluorverbindungen ein. Ein Meilenstein in der Chemie organischer Fluorverbindungen ist die Anwendung fluorierte Derivate des Methans und Ethans als Kältemittel durch T. Migdley und A. Henne im Jahre 1930. Das hatte die systematische Erforschung der Darstellungsweise und der Eigenschaften dieser Verbindungsklasse zur Folge. Ausgangspunkt war die Beobachtung, daß manche Fluorverbindungen chemisch überraschend stabil sind.

1931 entdeckte man in den Farbwerken Hoechst, daß die Einführung von Trifluormethyl-Gruppen in Naphthol AS-Farbstoffe besonders klare und lichtechte Töne ergibt. Drei Jahre später wurde in Hoechst beobachtet, daß Trifluorchlorethylen polymerisierbar ist, damit war der Start für ein weiteres Anwendungsgebiet, die Fluorpolymere, gegeben. Bald darauf brachten die Bayer-Werke/Leverkusen das erste fluorhaltige Arzneimittel und die Farbwerke Hoechst das erste fluororganische Schädlingsbekämpfungsmittel in den Handel.

Innerhalb verhältnismäßig weniger Jahre waren damit Hinweise darauf gefunden worden, daß organische Fluorverbindungen auf den verschiedensten Sektoren eingesetzt werden können. Es hat dann aber doch noch viele Jahre gedauert, bis sie zu einer größeren technischen Bedeutung gelangten. Erst während des zweiten Weltkriegs nahm die Fluorchemie mit der großtechnischen Erzeugung von Fluor und Fluorverbindungen einen enormen Aufschwung. Er war gekennzeichnet durch die Darstellung des Kampfstoffes Chlortrifluorid in Deutschland und durch die Uranaufbereitung zum Bau der Atombombe in den Vereinigten Staaten von Amerika.

Während des zweiten Weltkriegs wurde in Deutschland Chlortrifluorid wegen seiner sehr heftigen Reaktionen mit Stahl von der Wehrmacht zur Panzerbekämpfung als "Cocktail" und im Seekrieg auf Torpedoköpfe abgefüllt eingesetzt. Bei Falkenhagen wurde eine Produktionsanlage errichtet, die mehr als 5 Tagestonnen ClF_3 produzieren sollte. Durch das Herannahen der sowjetischen Truppen mußte diese Anlage abgebaut werden, kurz nachdem sie zu produzieren begonnen hatte. Sie wurde in Stulln/Oberpfalz neu errichtet, doch kam es bis Kriegsende zu keiner weiteren Fluorproduktion.

Eine an Menge wesentlich geringere, aber dafür umso gefährlichere Klasse von Fluorverbindungen wurde Ende der 30er, Anfang der 40er Jahre in Deutschland (auf der Basis von Arbeiten G. Schraders) in Form von Monofluoressigsäure, deren Salze und Ester, sowie der Fluorphosphorsäure und Fluorphosphorsäure-Ester (z.B. Diisopropylfluorphosphorsäureester = DFP, Methylfluorphosphorsäureisopropylester = Sarin, Methylfluorphosphorsäurepinakolyester = Soman) als hochtoxische Massenvernichtungsmittel entwickelt. Wesentlich größere Mengen an Fluor, Fluorwasserstoff und Halogenfluoriden wurden in den USA zur Isotopentrennung des Urans benötigt, die ebenso wie die Rückgewinnung des Metalls über die Fluoride verläuft. Die Abtrennung des Isotops ^{235}U erfolgte bei der Diffusion des gasförmigen UF_6 durch poröse Membranen.

Zum Betrieb dieser Diffusionsanlagen waren aber wiederum Materialien erforderlich, die als Schmier-, Dichtungs- und Kühlmittel dienen und gleichzeitig auch gegenüber dem hochkorrosiven Uranhexafluorid beständig sein sollten.

Diese chemisch sehr widerstandsfähigen Materialien wurden, nach einem Vorschlag von J. H. Simons, in den Polymeren des Tetrafluorethens und Trifluorchlorethens sowie in den niedermolekularen Perfluor- oder Halogenfluorkohlenstoffen (meist Chlor-Fluor-Kohlenstoffe) gefunden.

Während der Kriegsjahre wurden in den USA die Methoden zur Herstellung der "Fluorocarbons" (Perfluorkohlenstoffe) ausgearbeitet: die nichtkatalytische und katalytische Fluorierung mit elementarem Fluor und die Fluorierung mit Silberdifluorid und Kobaltrifluorid.

Ungefähr zur gleichen Zeit wurde Teflon, Polytetrafluorethylen, entdeckt und einige Jahre später ist mit der großtechnischen Erzeugung von Polytetrafluorchlorethylen begonnen worden. Eine wichtige Entdeckung zur Gewinnung organischer Fluorverbindungen ist die im Jahre 1949 von J. H. Simons entwickelte und seit 1951 im industriellen Maßstab durchgeführte elektrochemische Fluorierung. Sie ermöglicht eine leichte und ökonomisch günstige Darstellung von teil- oder perfluorierten Kohlenstoffverbindungen durch Elektrolyse im wasserfreien Fluorwasserstoff.

Die Stoffklasse der teil- oder perfluorierten, acyclischen oder cyclischen Fluorkohlenstoffe und Halogenfluorkohlenstoffe (Freone) bewährte sich gleichermaßen bei vielen mit der Gewinnung der Atomenergie zusammenhängenden Aufgaben und blieben in ihrer Anwendung bald nicht mehr auf das Gebiet der Kernforschung beschränkt.

Als Treibgase für Aerosole, als Kälte-, Schmier- und Dichtungsmittel, als Feuerlöschmittel, als hydraulische Öle, Plaste und Isolationsmaterialien haben sie eine vielseitige Verwendung gefunden.

Seit Ende der 50er Jahre nahm die organische Fluorchemie einen rasanten Aufschwung. Dieser war gekennzeichnet durch die Darstellung neuer Textilien und Textilhilfsstoffe mit hydro- und oleophoben Eigenschaften, durch neue Plaste und neue Wege im Korrosions- und Bautenschutz (u.a. durch Einsatz von Vinyl- und Vinylidenfluorid). Es wurden mit großem Erfolg neue Verbindungsklassen, wie Fluortenside, Fluoropharmaka (u.a. Cancerostatika), fluorhaltige Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel synthetisiert und in großem Umfang eingesetzt. Perfluorcarbone wurden ab 1972 in den USA, Japan, Frankreich, der SU, später in Deutschland und anderen Industriestaaten aufgrund ihrer hohen Gaslöslichkeit, chemischen Stabilität und Biokompatibilität zur Erstellung von Blutersatzmitteln und für eine ganze Reihe von Anwendungen in der Medizin erprobt. Sie haben heute einen breiten Eingang in die klinische und medizintechnische Verwendung gefunden.

In den letzten vier Jahrzehnten hat man gelernt, Fluor und fluoraktive Verbindungen zu beherrschen, sowohl im Labor als auch im industriellen Maßstab. Es sind zahlreiche neue Syntheseverfahren, vor allem die der Reaktionen mit Fluor unter hohen Drücken sowie die Techniken zur Handhabung hochreaktiver Fluorverbindungen erarbeitet worden.

Als im Juli 1962 N. Bartlett mit der Reaktion von Xenon mit PtF_6 unter Bildung von "XePtF₆" die erste echte Edelgasverbindung darstellte, konnte sofort nach Bartletts Publikation, vor allem in den *Argonne National Laboratories*, doch ebenso in Ljubljana, in Münster und Aberdeen, die Darstellung binärer Edelgasfluoride versucht werden. Noch im August 1962 erhielten H. Claassen, H. Selig und J. Malm Xenontetrafluorid bei der Druckreaktion von Fluor mit Xenon in nahezu quantitativer Ausbeute. Diese Entdeckungen waren der Beginn einer stürmischen Entwicklung der Edelgaschemie. Jetzt endlich waren die Barrieren überwunden, die sich sowohl von theoretischer als auch praktischer Seite vor die Inangriffnahme der Edelgase durch die Chemie gedrängt hatten. So wurden fast alle binären Xenonfluoride unabhängig voneinander nahezu gleichzeitig dargestellt. Man konnte im ersten Jahr nach Bartletts Entdeckung von einer Wissensexplosion auf dem Gebiet der Edelgaschemie sprechen. Diese Entwicklung stellte natürlich auch eine neue Aera der anorganischen Fluorchemie dar.

Elementares Fluor wird überall dort eingesetzt, wo ein energiereiches Fluorierungsmittel erforderlich ist, z.B. für die Synthese von Halogenfluoriden, von Edelgasfluoriden und von Metallfluoriden hoher Wertigkeitsstufen. Auch zur Fluorierung organischer Verbindungen wird Fluor in großen Mengen eingesetzt. Die als Dielektrikum oder Kühlmittel wichtigen Verbindungen SF_6 und CF_4 werden ebenfalls mittels elementarem Fluor dargestellt.

In der Kernchemie wird außerdem elementares Fluor, neben Halogenfluoriden, im Kernbrennstoffzyklus eingesetzt, wo sie zur schnellen Aufarbeitung ausgebrannter Reaktorbrennstäbe und Abtrennung von PuF_6 und UF_6 dienen.

Immer größere Mengen an flüssigem Fluor oder Halogenfluoriden werden als Oxidationskomponente für Raketentreibstoffe verwendet. Die beim Umsatz mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Verbindungen mit möglichst geringem spezifischem Gewicht freiwerdenden Energien resultieren aus der großen HF-Bildungswärme. Durch Reaktion von Wasserstoff mit Fluor lassen sich höhere Temperaturen (4700°C) als durch Verbrennung mit Sauerstoff (3250°C) erreichen. Damit können auf der Basis der $\text{F}_2\text{-H}_2$ -Kombination die höchsten spezifischen Impulse (445 s) erzielt werden, die überhaupt mit chemischen Treibstoffen erreichbar sind. Allerdings hatten die hohe Reaktivität des Halogens wie auch die toxische Wirkung der Verbrennungsprodukte die technische Realisierung dieser Treibstoffsysteme längere Zeit gehemmt.

Daher wurde in der Übergangsphase mit Fluor angereicherter Sauerstoff als Oxidationskomponente erprobt. Eine moderne Weltraumrakete benötigt etwa 60 bis 80 t flüssiges Fluor im regenerativ gekühlten System.

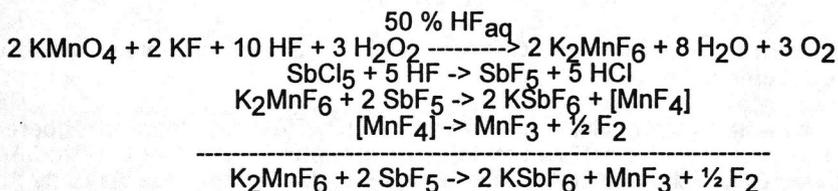
Auch zur Synthese anderer fluoraktiver Substanzen, die ihrerseits als Fluorierungsmittel dienen, wird elementares Fluor gebraucht. So für Hypofluorite, wie u.a. CF_3OF , für Sauerstoff- und Stickstofffluoride sowie für Perchlorylfluorid, ClO_3F . Diese Substanzen haben ebenfalls als energiereiche, lagerfähige Raketentreibstoffe Bedeutung.

Von steigender großtechnischer und strategischer Bedeutung ist auch die Abscheidung und Reindarstellung hochschmelzender Metalle, die zunächst mit-

tels elementarem Fluor in flüchtige Fluoride, wie WF_6 , MoF_6 , ReF_7 , TaF_5 u.a., überführt und danach durch Reduktion mit Wasserstoff aus der Gasphase abgeschieden werden.

Neue Verfahren zur Energiebereitstellung beruhen auf der Umsetzung von hochfluorierten, thermodynamisch stabilen Verbindungen, wie z.B. $NF_4^+AF_6^-$ (A = As, Sb, I u.a.), als Oxidizer mit oxidierbaren Komponenten (u.a. Teflon und Graphitfluoride). Diese Systeme dienen in der Raumtechnik zur Bereitstellung von Laserenergie. Sie finden zur Energielieferung in Brennstoffzellen und in Hochleistungs-batterien zunehmend Verwendung.

Erstmals gelang es K.O. Christe 1986 elementares Fluor auf chemischem Wege mittels doppelter Umsetzungen und Disproportionierungen darzustellen:



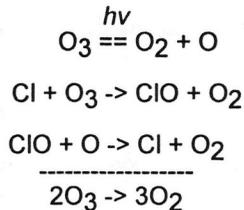
Kurz zuvor hatte es zwar schon den Nachweis für das Auftreten von elementarem Fluor bei der thermischen Zersetzung von höherwertigen, komplexen Fluoriden gegeben, jedoch war zur Darstellung dieser Fluorokomplexe mindestens ein Reaktant erforderlich, der selbst erst mittels elementarem Fluor gewonnen werden konnte.

In seinem Vorkommen ist Fluor das verbreitetste Halogen und tritt in großen Mengen im Apatit, $Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$ (die OH^- - und F^- -Ionen können sich gegenseitig substituieren, so daß der F^- -Gehalt schwankt), im Flußspat, CaF_2 , und in Restbeträgen im Kryolith, Na_3AlF_6 , auf. Die einzigen Kryolithlagerstätten auf Grönland sind bereits nahezu abgebaut. Die Pflanzen nehmen Fluoridionen aus dem Boden auf, so daß einige Blatt- und Grassorten bis zu 0,1 % Fluor in der Asche aufweisen. Mit der Pflanzennahrung gelangt das Fluor in den tierischen Organismus und wird im Apatit der Knochen und der Zähne in Abhängigkeit vom Alter zu ca. 0,05 % gebunden.

Durch Trinkwasserfluoridierung sollen die Zähne gegen Karies resistent gemacht werden können (das Optimum an Fluorid im Wasser darf 1 ppm nicht überschreiten, weil sonst der Zahnschmelz fleckig und spröde wird).

Seit geraumer Zeit ist bekannt, daß die Stratosphäre Ozon enthält, der das irdische Leben vor tödlicher UV-Strahlung aus dem Weltraum schützt. Als der zivile Überschall-Flugverkehr aktuell wurde, entstand die Frage, ob die Ozonschicht durch die Abgase (u.a. Stickoxide) von Überschall-Flugzeugen katalytisch zersetzt werden kann. Solche Besorgnisse wurden noch größer, als 1974 F. Rowland und M. Molina eine weitere Gefahrenquelle in den Freonen als anthropogene Stoffe in der Stratosphäre erkannten. Diese vorrangig als Treibgase in Spraydosen verwendeten Verbindungen sind unter normalen Bedingungen und auch noch in den unteren Schichten der Troposphäre außerordentlich stabil. Sie gelangen, wenn sie nicht rasch noch innerhalb der Tropo-

sphäre abgebaut werden, sehr wohl in Bereiche oberhalb der Ozonschicht, die sich in Höhen zwischen 10 und 60 km befinden. UV-Licht der Wellenlängen 180 bis 230 nm kann dann Chlorfluorkohlenstoff-Moleküle unter Bildung von Chloratomen aufbrechen. Diese Radikale leiten den katalytischen Kreisprozess für die Umwandlung von Ozon in O₂ ein, da gemäß:



das intermediär entstehende ClO mit atomarem Sauerstoff freie Chlorradikale zurückbilden kann.

Die gesamte Weltproduktion an Freonen lag bzw. liegt im Megatonnenbereich, sie nahm von 1971 bis 1974 um 54 % zu. Genaue Daten über die Produktion und das Entweichen von CCl₃F und CCl₂F₂ in die Atmosphäre bis Ende 1975 sind jetzt bekannt. Danach sind beinahe 85 % der Gesamtproduktion in die Atmosphäre entwichen. Dieser Wert wurde durch Aufschlüsselung der verkauften Menge je nach Endverbrauch (Kühlanlagen, Aerosole, Schaumstoffe usw.) und Kombinieren mit einem für den jeweiligen Anwendungsbereich typischen Freisetzungsmuster erhalten. Beispielsweise dauert es etwa 20 Jahre, bis das gesamte CCl₃F aus Schaumstoffen mit geschlossenen Poren entwichen ist, während Aerosoltreibmittel rasch freigesetzt werden. Bis Ende 1975 betrug die gesamte bisher in die Atmosphäre abgegangene Menge an CCl₃F 2,93 · 10⁹ kg und an CCl₂F₂ 4,4 · 10⁹ kg. Diese Werte dürften um ± 5 % genau sein. Bis 1986 war die FCKW-Produktion weltweit auf ca. 1,1 Mio. t/a gestiegen, in der BRD lag die entsprechende Zahl bei ca. 112.000 t.

Um die Wirkung des Freon-Übergangs in die Stratosphäre prognostisch zu berechnen, werden drei Grenzfälle berücksichtigt: exponentielles Wachstum der Freon-Weltproduktion, lineares Wachstum und Produktionsstopp. In den beiden ersten Fällen läßt sich zeigen, daß ungefähr ab 1990 die O₂-Gleichgewichtskonzentration nicht mehr durch den sog. NO_x-Zyklus gesteuert wird, sondern durch den ClO-Mechanismus und damit durch die Freone.

Nach einer Einschätzung der *National Academy of Sciences* (USA) von 1976 stellt sich bei fortgesetztem Entweichen Chlorfluorkohlenwasserstoffen in der jeweils gleichen jährlichen Menge wie 1973 in ca. 100 Jahren schließlich ein neuer stationärer Zustand ein; die Menge des Ozons in der Stratosphäre hat dann um 7,5 % abgenommen. Es wurde außerdem festgestellt, daß das Risiko eines Aufschubs des Produktionsstops gering sei. Es würde nur 0,07 % Zuwachs für jedes weitere Jahr der Produktion betragen. Selbst diese Werte gelten aber nur dann, wenn die FCKW-Produktion für immer auf dem Niveau von 1973 eingefroren bliebe. Der zusätzliche Effekt eines jeden weiteren Produktionsjahre würde ca. 1/100 des Wertes für den stationären Zustand (also ca. 0,07% für die angegebenen 7,5%) betragen. Wenn die bekannte Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der geographischen Breite zugrunde gelegt

wird, dann bewirkt eine Ozonabnahme von 0,07 % bereits die gleiche Zunahme an UV-Strahlung, wie wir sie auch feststellen, wenn wir uns (von mittleren nördlichen Breiten) 8 km nach Süden begeben.

Derartige Überlegungen hatten zusammen mit den Unsicherheiten im Bereich der Stratosphären-Chemie die National Academy of Sciences bei ihrer Empfehlung geleitet, gesetzliche Bestimmungen zur Einschränkung von Freonen nicht in Kraft zu setzen, sondern sie bis 1979 aufzuschieben, bis Forschungsergebnisse auf dem Gebiet des Ozonabbaus vollständig wären. Um das Risiko eines Aufschiebens einzugrenzen, sollte ein erdumspannendes "Frühwarnsystem" aufgebaut werden, das den maximalen reversiblen Ozonabbau auf ein als tolerierbar angesehenes Maß von 2 % beschränken könnte.

Mit der zu Beginn der 90er Jahre gesicherten Feststellung des dramatisch angestiegenen Ozonabbaus bis hin zu dem Ozonloch am Südpol und des gleichen Vorgangs am Nordpol, hatten die nunmehr unübersehbaren ökologischen Probleme der FCKW zu weltweiten, durch die Politik initiierten und koordinierten Bemühungen geführt, die Produktion und die Verwendung von FCKW einzustellen. Tatsache ist, daß ab dem 01. Januar 1995 in der BRD keine FCKW mehr hergestellt und verwendet werden dürfen. Für die EG gilt das gleiche ab 1997, weltweit ab 2000. Lediglich Entwicklungsländer, soweit sie die internationalen Verträge ratifiziert haben, können FCKW bis 2010 verwenden. Die bestehenden Verträge werden alle zwei Jahre überprüft und neu verhandelt. Man erwartet, daß die jetzt bestehenden Zeitpläne weiter verschärft werden.

Um den bereits eingetretenen, irreversiblen ökologischen Schaden durch den Ozonabbau und den indirekt damit zusammenhängenden "Treibhauseffekt" einigermaßen zu begrenzen, sind Kältemittel-Recyclingsysteme eingeführt worden, die unter Nutzung der Vertriebsorganisation gebrauchte Kältemittel sammeln und zur Aufbereitung in die FCKW-Betriebe zurückführen. Wegen der komplizierten Handhabung konzentrieren sich die FCKW-Hersteller auf das Recycling von FCKW-Kältemitteln. Lösemittel und andere flüssige FCKW-Typen sollen von Fachfirmen gesammelt und aufgearbeitet werden. Da in Zukunft vermehrt mit dem Rücklauf von nicht trennbaren Gemischen von FCKW-Kältemitteln und neuen FCKW-Substituten zu rechnen ist, soll ein effizientes Entsorgungssystem etabliert werden, das eine umweltschonende Aufspaltung von Gemischen in die Ausgangsstoffe erlauben könnte. Nach dem FCKW-Verbot muß der anfallende Produktnachlauf auch langfristig noch entsorgt werden, um damit weitere Umwelteffekte durch FCKW so gering wie möglich zu halten.

Auch gegen die bedenkenlose Verwendung der hochwirksamen Fluortenside muß eine Warnung und gesetzliche Festlegung erbracht werden. Dies betrifft vorrangig den Einsatz von Fluortensiden in Waschmitteln, über die diese oberflächenaktiven Stoffe in die Gewässer gelangen. Sie lagern sich dort an die verschiedensten Substanzen an und stören erheblich die biologischen Gleichgewichte. Der Vorteil ihrer enormen chemischen Beständigkeit wird nun zum Nachteil. Sie sind nicht mehr oder nur sehr langsam biologisch abbaubar und ihre verheerende Wirkung in den Gewässern, einschließlich des Trinkwassers, bleibt lange erhalten. Darum dürften in den Allgebrauchs-Waschmitteln derartige Verbindungen überhaupt nicht zum Einsatz kommen. Gegen die Nutzung

von Fluortensiden auf allen den Gebieten, die zu keiner Verunreinigung der Gewässer führen, ist natürlich nichts einzuwenden.

Auch hinsichtlich des Einsatzes der fluorhaltigen Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel ist immer wieder sehr gewissenhaft die Frage zu stellen, welche weiteren Wirkungen hervorgerufen werden können. Dieses Kapitel des Umweltschutzes wird ebenfalls noch nicht vollständig beherrscht. Es werden viele Vermutungen ausgesprochen, doch können nur exakte Untersuchungen weiterhelfen. Substanzen gleich welcher Art, die als Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel in größeren Mengen in der Natur angewendet werden, müssen im Hinblick auf ihre Nebenwirkungen besonders aufmerksam betrachtet werden.

Das gleiche trifft selbstverständlich auch für alle Fluorpharmaka zu. Obwohl deren Anwendung, wie die aller übrigen Pharmaka, eine umfassende Testung vorausgeht, und unter einer ständigen wissenschaftlichen Kontrolle erfolgt, können sich doch auf Grund der Besonderheit des Einbringens von "mobilem Fluor" in biologische Systeme stets neue, in ihrer Wirkung positive oder auch negative Probleme ergeben. Diese zum Wohle der Menschheit zu meistern, ist die verantwortungsvolle Aufgabe von Chemikern, Pharmakologen und Medizinern.

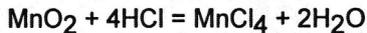
Abschließend bleibt festzustellen, daß sich das Leben auf unserer Erde unter Bedingungen entwickelte, die das Element Fluor im wesentlichen nur in gebundener, schwerlöslicher Form umfaßte. Erst seit etwa 40 Jahren werden durch die großtechnische Erzeugung von anorganischen und organischen Fluorverbindungen, einschließlich des bei Phosphataufschluß anfallenden "Zwangsfluors", gewaltige Mengen an "mobilem Fluor" erzeugt. Die daraus resultierenden ökologischen Probleme stellen die Wissenschaft vor Aufgaben, denen höchste Priorität eingeräumt werden muß.

Chlor

Das Steinsalz ist schon seit uralten Zeiten bekannt. Das elementare Chlor wurde als erstes unter den Halogenen im freien Zustand dargestellt. C.W. Scheele erhielt es 1774 erstmalig durch Oxidation von Salzsäure mittels Braunstein. Im Sinne der Phlogiston-Theorie bezeichnete Scheele das Chlor richtig als "dephlogistierte Salzsäure". Aufgrund der Tatsache, daß Chlorwasser im Sonnenlicht unter Bildung von Salzsäure Sauerstoff entwickelt, glaubte später C.L. Berthollet, das Chlor als einen sauerstoffhaltigen Körper ansprechen zu müssen und schlug dafür die Bezeichnung *acide muriatique Oxidgène* (oxidierte Salzsäure) vor. Die Benennung Murium stammt von dem lat. Wort *muria*, die Salzbrühe, und fand sich bis vor kurzem noch in der pharmazeutischen Bezeichnung *Acidum muriaticum* für Salzsäure. Nachdem aber durch J.L. Gay-Lussac und L.J. Thenard sowie durch H. Davy angestellte Versuche, Sauerstoff aus dem Chlor abzuspalten, z.B. durch Überleiten über glühende Kohlen, vergeblich gewesen waren, sprach der letztere 1810 das Chlor als Element an und schlug dafür aufgrund der ihm eigentümlichen Färbung die Bezeichnung *chloric gas* oder *Chlorine* (griech. gelbgrün) vor. Die jetzige kürzere Bezeichnung stammt von Gay-Lussac, der anfänglich die Davysche Ansicht bekämpft hatte, aber 1813 nach seinen Untersuchungen des Iods sich ihr anschloß.

Der Chlorgehalt der uns bekannten Erdoberfläche beträgt etwa 0,19 %. Chlor gibt es jedoch wegen seiner Reaktionsfähigkeit nirgends im freien Zustand (elementar) in der Natur, sondern stets gebunden und zwar ausschließlich in der Form von Chloriden. So kommen Natriumchlorid, Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid in großen Mengen im Meerwasser und in den Salzlagern vor. Das Wasser der Ozeane enthält 2 % Chlorid-Ionen, hauptsächlich als Natriumchlorid. In Kochsalz- und Solequellen steigt der Chloridgehalt bis auf 15 % an. Chlorwasserstoff tritt in geringer Menge in vulkanischen Gasen auf.

Das historische Verfahren zur Gewinnung des Chlors aus Mangan(IV)-oxid (Braunstein) und Salzsäure, das auch heute noch im Laboratorium zur Darstellung kleinerer Mengen des Elementes benutzt wird, beruhte auf der Bildung von Mangan(IV)-chlorid:

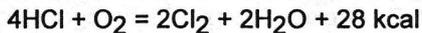


das beim Erwärmen in Mangan(II)-chlorid und freies Chlor zerfällt:



Die Wiedergewinnung des Mangan(IV)-oxids aus dem Mangan(II)-chlorid mittels gelöschtem Kalk und Luft nach dem *Weldon-Verfahren* (1866) ermöglichte die Darstellung größerer Mengen von Chlor auf diesem Wege.

Auch unmittelbar durch Luftsauerstoff läßt sich Chlorwasserstoff zu Chlor oxidieren, wenn man als Sauerstoffüberträger Kupferoxid auf porösen Steinen, wie Bimsstein, dem erwärmten Luft-Chlorwasserstoffgemisch darbietet:

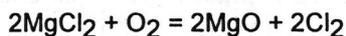


Dieser *Deacon-Prozeß* wird in modifizierter Form noch heute gelegentlich durchgeführt.

Seit der Einführung der elektrolytischen Verfahren (1890) zur Herstellung von Ätzkali und Ätznatron erhält man sehr große Mengen Chlor bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid, und zwar an der Anode, während sich an der Katode die Alkalilauge ansammelt und Wasserstoff entweicht.

Auch die elektrolytische Gewinnung von Zink und Magnesium aus den Chloriden liefert nennenswerte Mengen Chlor.

Aus Magnesiumchlorid, das in Kalisalz-Lagerstätten in beliebiger Menge zur Verfügung steht, kann man gleichfalls mittels Luftsauerstoff bei hoher Temperatur Chlor darstellen:



Die Alkalichloridelektrolyse liefert Chlor und Alkalihydroxid in äquivalenten Mengen. Eine steigende Nachfrage nach einem der beiden Produkte stellte die Industrie vor die Aufgabe, eine Verwendung für das andere Produkt zu finden.

So führte eine Zeitlang der zunehmende Bedarf an Natronlauge zur Kunstseideherstellung zu Überlegungen, was mit den großen Mengen Chlor aus der Alkalichloridelektrolyse geschehen solle. Heute haben sich die Verhältnisse wegen des großen Chlorverbrauchs durch die organische Industrie wieder geändert.

Die Welterzeugung von Chlor betrug in den Jahren

1927	0,37 Mio. t,
1935	0,65 Mio. t,
1943	3,0 Mio. t,
1954	4,0 Mio. t,
1955	5,1 Mio. t,
1990	35,0 Mio. t.

Von der derzeitigen Jahresweltproduktion wird ein knappes Zehntel davon in der BRD erzeugt. 60 % des Umsatzes der chemischen Industrie hängen heute direkt mit Chlor oder Natronlauge zusammen.

In der Chlorproduktion dominiert bei uns und weltweit die Chloralkali-Elektrolyse, die im Zwangsanfall aus Steinsalz pro t Chlor knapp 1,13 t Natriumhydroxid liefert und damit zugleich Hauptprozeß der Alkaliindustrie ist. Das bei uns noch überwiegend angewandte Amalgam-Verfahren war ökologisch durch die Quecksilberemissionen bedenklich, die früher bis über 100 g Hg/t Chlor betrug. Sie konnten jedoch inzwischen durch Verfahrensänderungen auf nicht ganz so bedenkliche, weniger als 10 g Hg/t Chlor gesenkt werden. Allerdings entsprechen nicht alle, in anderen Ländern durchgeführte Amalgam-Verfahren diesen unbedingt notwendig gewordenen Verfahrensänderungen. Die anderen Verfahren, die KCl-Elektrolyse, das Diaphragma-Verfahren, die NaCl-Schmelzfluß-Elektrolyse und die Chlorwasserstoff-Elektrolyse, liefern nur kleine Produktionsanteile. Bedingt durch Umweltprobleme bei Verwendung von Quecksilber, muß unbedingt Sorge dafür getragen werden, daß immer mehr Chlor nach dem modernen Diaphragma-Verfahren hergestellt wird.

Chlor war der erste chemische Kampfstoff, der im 1. Weltkrieg eingesetzt wurde. Später wurde er durch das Phosgen und andere "Grünkreuz-Kampfstoffe" verdrängt.

In den 30er Jahren wurden durch die Entwicklung der Kunstseideindustrie in Europa große Mengen chloridfreier Natronlauge benötigt. Das führte zu einer vorrangigen Entwicklung des Quecksilber-Verfahrens. Während der Natronlaugeverbrauch durch die Kunstseidefabrikation stark zugenommen hatte, stieg der Chlorbedarf zunächst nicht im selben Verhältnis.

Dies kehrte sich in den folgenden Jahren um, weil der Bedarf an Chlor besonders durch die Herstellung chlorierter organischer Lösungsmittel und chlorenthaltender Zwischenprodukte sehr hoch wurde. Chlor ist heute ein Schlüsselprodukt der chemischen Industrie, insgesamt weist der Chlorverbrauch für die verschiedenen Produkte folgende Verteilung auf:

- Einsatz von Chlor zum Bleichen und Entkeimen (ca. 20 % der Gesamterzeugung); z.B. Papier, Zellstoff, Textilbleichung,

- Saatgut, Trinkwasser, Abwasser u.a. m.
- Verwendung von Chlor zur Herstellung von Zwischenprodukten für Endprodukte, die selbst kein Chlor enthalten (ca. 30 % der Gesamterzeugung); z.B. Phenol, Magnesium, Antiklopfmittel, Propylenglykol, Insektizide u.a. m.
 - Herstellung von chlorhaltigen Produkten (ca. 50 % der Gesamterzeugung); z.B. chlorhaltige Lösungsmittel bzw. Zwischenprodukte wie CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , chlorierte Ethylene; Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Chlorkautschuk, chlorierte Aromaten, DDT, Freone u.a. m.

Größere Mengen an Chlor werden auch in der anorganischen chemischen Industrie zur Herstellung von Produkten eingesetzt, wie Chlorwasserstoff, Brom, Chlorkalk, wasserfreie Chloride usw. Es ist zu erwarten, daß mit der zunehmenden Anwendung von Chlorierungsverfahren zur Erzaufbereitung durch Abtrennung flüchtiger Metallchloride der Chlorbedarf weiter ansteigen wird.

In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß unmittelbar nach dem 2. Weltkrieg gemäß einem Kontrollratsbeschluß die Entkeimung des Trinkwassers in allen Besatzungszonen Deutschlands mittels elementarem Chlor eingeführt wurde. Damit konnte dem Auftreten von Seuchen wirkungsvoll entgegengetreten werden. Diese Trinkwasserchlorierung hat sich bewährt und wird heute weltweit zur Entkeimung des Brauchwassers angewendet.

Weil am Ende des 2. Weltkriegs in Deutschland auch große Mengen von Chlor bzw. Chlorwasserstoff vorhanden waren und Anlagen für die Reppe-Chemie (Acetylen-Chemie) noch intakt waren, wurde Polyvinylchlorid (PVC) als quasi Abprodukt der Chlorbeseitigung entwickelt. PVC wurde zum ersten und vielseitig verwendeten Kunststoff der Nachkriegszeit. PVC gehört heute zu den großen Massenkunststoffen und ist das wichtigste Chlor-Folgeprodukt geblieben. Zwischen 1950 und 1974 war das Durchschnittswachstum der PVC-Produktion in der BRD sehr hoch. Es lag teilweise noch über 20 % pro Jahr, während ab 1970 schon eine deutliche Abflachung erfolgte. Trotzdem war 1973 die 1 Mio.-t-Grenze überschritten.

Weltweit sind gemäß den Verbrauchsanteilen an Chlor, PVC und sonstige Polymere von 18 % 1970 auf fast 25 % 1990 gestiegen. Im selben Zeitabschnitt sind Lösungsmittel von 21 % auf 19 % gefallen. Sonstige organische Produkte stagnieren bei 38 % mit gewissen Schwankungen. Die Chloraromaten schwanken zwischen 5 und 8 % und waren zuletzt rückläufig. Das Durchschnittswachstum ist jetzt nur noch gering.

Die starke Dämpfung der Entwicklung der Chlorchemie ist auf die damit entstandenen ökologischen Probleme zurückzuführen. Aufgerüttelt durch die tragischen Unglücksfälle von Seveso und Bhopal, bei denen chlorchemische Reaktionen direkt oder indirekt eine Rolle gespielt hatten, erreichte der Gesundheits- und Umweltschutz einen hohen Stellenwert. Das Auftreten von Dioxinen bei der Verbrennung von chlorhaltigen, organischen Verbindungen, die Chloridfracht in Flüssen, Chlorpestizide, Per oder andere chlorierte Lösungsmittel und natürlich das durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) hervorgerufene Ozonloch, mußten bei Herstellern, Vertreibern und Verbrauchern weltweit zu neuen Überlegungen mit dem Umgang und der Nutzung der Chlorprodukte

führen. Es machten sich Produktionseinschränkungen und Produktionsverzichte in vielen Fällen notwendig. Beispiele sind Pentachlorphenol, polychlorierte Biphenyle, Trichlorphenoxyessigsäure oder Tetrachlorethan. Nur durch ein Produktionsverbot kann direkt in die nachfolgende Verwendung dieser Produkte eingegriffen werden.

Weil die Chlorchemie seit Jahrzehnten ein außerordentlich weit verzweigtes Arbeitsgebiet ist, wurde viel versäumt, viel Zeit vor allem, sich Gedanken über die Auswirkung der verschiedenartigsten industriellen Chlornutzungen zu machen. Heute gilt es nach chlorfreien Substitutionsprodukten zu forschen und neue Konzepte für die Entsorgung von Chlorchemikalien zu erarbeiten. Neben der Minimierung der Umwelteinflüsse hat vor allem das FCKW-Verbot zum Ziel, anfallenden Produktnachlauf auch langfristig zu entsorgen und weitere Umwelteffekte durch FCKW so gering wie möglich zu halten. FCKW-Substituenten dürfen ihrerseits nicht zu weiteren ökologischen Problemen führen.

Brom

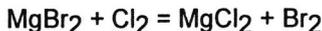
Das Brom wurde 1826 von A.J. Balard in den Mutterlaugen des Meerwassers aufgefunden und wegen seines intensiven Geruchs nach dem griechischen Wort für Gestank benannt.

Im Meerwasser begleiten die Bromide in sehr geringer Konzentration die Chloride, so daß im Ozeanwasser nur 0,008 % Bromid gefunden werden. Das Verhältnis von Brom zu Chlor scheint im Meerwasser und in den Gesteinen annähernd dasselbe zu sein und 1 : 300 zu betragen. In den Tieren und Pflanzen des Meeres reichert sich das Brom merklich an. Der seit alters her berühmte Farbstoff der Purpurschnecke ist 6,6'-Dibromindigo.

Im Toten Meer sowie in den Salzsolen von Kreuznach, Heilbrunn, Kissingen, Sulza, Neusalzwerk, Bourbonne, Northwich ist verhältnismäßig viel Bromid enthalten.

Die wichtigste Fundstätte sind die Abraumsalze von Staßfurt. Dort wurden die leicht löslichen Bromide aus dem Zechsteinmeer bei der Kristallisation angehäuft. Der Bromkarnallit, $\text{MgBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ist in den Mutterlaugen der Staßfurter Karnallitindustrie so weit konzentriert, daß diese Endlaugen fast $\frac{1}{3}$ % Brom enthalten. In Nordamerika findet sich Brom in den Salzquellen von Ohio und Pennsylvania.

Man gewinnt das Brom aus den Mutterlaugen der Karnallitbetriebe bzw. den Endlaugen von Meeressalinen durch Einwirkung von Chlorgas in Türmen:



Das so freigemachte Brom wird zur Reinigung destilliert. Die Welterzeugung betrug 1954 etwa 100.000 t Brom.

Der Bedarf an Brom ist um Größenordnungen kleiner als der an Chlor und beträgt weltweit nur ca. 200 kt/a. Davon werden mehr als 3/4 aus dem Meerwasser gewonnen. Hauptverwendungszweck ist gegenwärtig noch die Herstellung

von Ethylendibromid, $C_2H_4Br_2$, als Kraftstoffzusatz, um die PbO -Abscheidung in den Motoren bei Anwendung verbleiteter Kraftstoffe zu verhindern.

Von zunehmender Bedeutung ist die Verwendung von Brom zur Herstellung von speziellen Feuerlöschmitteln wie z.B. CH_2BrCl , CF_2Br_2 und $C_2F_4Br_2$.

Weitere Anwendung findet Brom zur Herstellung von Zwischenprodukten für spezielle Farbstoffe, Pharmazeutika (z.B. Halan) und Schädlingsbekämpfungsmitteln. In der anorganisch chemischen Industrie ist die, wenn auch geringe, Herstellung von $AgBr$ für die Photographie die bedeutendste Verwendung von Brom. Außerdem dienen Kaliumbromid, Ammoniumbromid, Bromural und andere Brompräparate in der Medizin als nervenberuhigende und schlafbringende Mittel.

Iod

Das Iod wurde 1811 von B. Courtois in dem zur Sodadarstellung dienenden Kelp (Asche von Seetangen) aufgefunden und nach der Farbe des Dampfes benannt (veilchenfarbig).

Iod ist in der Natur weit verbreitet, aber stets nur in geringen Konzentrationen anzutreffen. Im Meerwasser sind etwa 0,0002 % Iod, und zwar wohl nur in organischer Bindung, vorhanden.

Die Algen des Meeres, insbesondere auch die Tange und einige Hornschwämme sowie die Korallen, häufen das Iod in Form von Diiodtyrosin (Iodgorgosäure) an. Auch die Landpflanzen enthalten ausnahmslos geringe Mengen Iod. Die in der Luft verbreiteten Sporen niederer Organismen sind relativ reich an Iod, so daß nach Chatin 4000 l Pariser Luft 0,002 mg Iod enthalten. Die von einem Menschen in 24 h eingeatmete Iodmenge beträgt demnach in Paris 0,01...0,005 mg. Kleine Mengen Iod sind für den menschlichen Organismus und wohl auch für die meisten höheren Organismen zur Aufrechterhaltung des normalen Stoffwechsels unentbehrlich.

Eine an Eiweiß gebundene iodhaltige Aminosäure, das Thyroxin, wird in der Schilddrüse (der Iodgehalt der Schilddrüse beträgt durchschnittlich 2 mg pro 1 g Trockensubstanz) als wichtiges Hormon für die Regulierung des Stoffwechsels gebildet. Bei Iodmangel tritt die als Kropf bekannte Wucherung der Schilddrüse ein. Bei Exstirpation der Schilddrüse folgen schwere Schädigungen, die zum Kretinismus führen, aber durch Verabreichung iodhaltiger Schilddrüsenpräparate gemildert werden können.

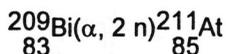
Durch Anhäufung von Seepflanzen in den Ablagerungen früherer Erdperioden, meist aus der Triaszeit sowie aus dem unteren Jura, sind manche Schichten so reich an Iod, daß die daraus hervordringenden Quellen wegen ihres Iodgehalts medizinische Bedeutung erlangt haben, wie z.B. bei Tölz und Heilbrunn bei Bayern, bei Saxon, Lyon und Montpellier in Frankreich. Das Wasser der Quelle von Woodhall Spa bei Lincoln in Nordamerika ist durch freies Iod braun gefärbt. Sehr geringe Mengen Iod dürften sich wohl in allen Gesteinen und Wässern nachweisen lassen. Verhältnismäßig reich an Iod sind die Steinkohlen und besonders der Liasschiefer bei Boll in Württemberg.

Sehr wichtig ist das Vorkommen von Iodaten im Chilesalpeter, der stellenweise bis zu 0,1 % Iod enthält. Aus dem beim Kristallisieren des Natronsalpeters verbleibenden Mutterlaugen mit 5...10 g Natriumiodat, NaJO_3 , im Liter stellt man das Iod durch Reduktion mit Schwefeldioxid in Türlen dar. Das hierbei abgeschiedene Rohiod wird durch Sublimation gereinigt. Die Weltproduktion betrug 1955 2000 t, davon zwei Drittel aus Chilesalpeter und ein erheblicher Teil aus Mineralquellen.

Ein kleiner Teil der Iodproduktion stammt aus der bis zu 0,4 % Iod enthaltenden Asche von Algen und Tangen des Meeres, die in Schottland *Kelp*, in der Normandie *Varec* genannt wird. Bei der Veraschung geht fast die Hälfte des Iods durch Verdampfung und Zersetzung der Iodide verloren. Doch verdient diese Darstellung Interesse, weil man die organische Substanz der Seetange als Klebe- und Appretierungsmittel (Norgine) verwenden kann und so das Iod als billiges Nebenprodukt gewinnt.

Astat

Das Element mit der Ordnungszahl 85 des Periodensystems blieb lange Zeit unbekannt. Zum erstenmal wurde es von D.R. Corson, K.R. Mackenzie und E.G. Segrè im Jahre 1940 künstlich durch Cyclotron-Reaktion dargestellt:



Seinen Namen erhielt es wegen seiner kurzen Lebensdauer (das Unstete, Unbeständige).

Das Homologe des Iods mit der Ordnungszahl 85, das "Ekajod", mit dessen Existenz man aufgrund des Periodensystems schon lange rechnete, hatte man früher in der Natur als Begleiter des Iods vermutet. Später ergab sich jedoch aus den Regeln über die Stabilität der Atomkerne, daß das "Ekajod" ein instabiles Element, d.h. radioaktiv sein mußte. In der Tat gelang es dann B. Karlik und T. Bernert 1943 nachzuweisen, daß das Element mit der Ordnungszahl 85 sowohl unter den Zerfallsprodukten des Thoriums wie des Urans auftritt.

Wegen der geringen Lebensdauer und der hohen Zerfallsenergie selbst des langlebigsten Astatisotops gibt es praktisch keine Chemie dieses Elementes.

Ausblick

Vor 100 Jahren wurde mit der Entwicklung der technischen Chloralkali-Elektrolyse ein neues, sicherlich eines der bedeutendsten Kapitel der industriellen Chemie aufgeschlagen. Es stand nicht nur Natronlauge in den erforderlichen Mengen zur Verfügung, sondern auch Chlor, das von unschätzbarem Wert in der chemisch-industriellen Synthese wurde. Schon allein, weil mit Hilfe des Chlors neue reaktive Zwischenstufen und -produkte zu einem ungeahnten Spektrum an Chemikalien führte. Aber auch tausende von stabilen chlorhaltigen Verbindungen, mit neuen, vielseitig erwünschten Eigenschaften konnten im Laufe dieses Jahrhunderts erforscht und großtechnisch hergestellt werden.

Vor ca. 100 Jahren wurde das Element Fluor entdeckt. Seine enorme Reaktivität verhinderte zunächst die technische Nutzung. Aber erst die Auffindung neuer Fluorierungsmethoden in den 30er Jahren, insbesondere aber in der Zeit nach dem 2. Weltkrieg, sowie sich daraus ergebende neuartige Synthesewege, ermöglichte die stürmische Entwicklung der Fluorchemie in den letzten Jahrzehnten. Die anorganische und organische Fluorchemie sind nunmehr gut erforscht. Dem Fluor wird in allgemeinen eine besondere Stellung innerhalb der organischen Chemie zuerkannt. Organische Fluorverbindungen sind synthetische Stoffe, die sich durch teilweisen oder vollständigen Ersatz von Wasserstoff durch Fluor in den Grundkörpern ableiten. Dabei sind sie von ihren CH-analogen Ausgangsstoffen in physikalischer und chemischer Hinsicht vollkommen verschieden und nehmen unter den organischen Halogenverbindungen, wie auch Fluor unter den Halogenen, eine Sonderstellung ein. Die sich unter Berücksichtigung aller Substitutionsgrade und Isomeriemöglichkeiten ergebende Zahl organischer Fluorverbindungen ist enorm.

Zweifelsohne stellt die Entwicklung der Halogenchemie einen entscheidenden Beitrag zum wissenschaftlich-technischen Fortschritt dieses Jahrhunderts und zum Nutzen der Menschheit dar.

Mit der stürmischen Entwicklung der Halogenchemie wurde jedoch übersehen, daß eine Reihe dieser Produkte, deren Folge- und Abprodukte auch zu einem großen und zum Teil noch nicht überschaubaren ökologischen Schaden führen.

Jetzt ist es die Aufgabe einer verantwortungsbewußten chemischen Industrie, der wissenschaftlichen Forschungseinrichtungen an den Hochschulen, Max-Planck- und Umweltforschungs-Instituten, gemeinsam an der Schadensbegrenzung und -behebung zu arbeiten.

Politik, Industrie und Wissenschaft müssen in neuen umweltbewußten Dimensionen denken, handeln und produzieren.

Aufgrund der bereits Jahrzehnte währenden großtechnischen Produktion von Fluor- und Chlorchemikalien ist es das Gebot der Stunde, die Auswirkungen der verschiedenartigsten industriellen Produkte detailliert zu untersuchen und eine dringend erforderliche Prophylaxe sowie die Suche nach ökologisch unbedenklichen Substituten zu betreiben.

In der Bundesrepublik Deutschland stellen sich Politik, Industrie und Forschung diesen Problemen und Aufgaben und sehen in deren gemeinsamer Lösung einen gegenwärtig wichtigen Schritt in die Zukunft.