

Freon-Kältemittel – die Geschichte einer Ära: 1929 bis 1999 – Teil 2

# Siebzig Jahre Sicherheit

Vivian Sheridan, Genf

zum Autor

Vivian  
Sheridan,  
Fachjournalist,  
Genf



Aus Anlaß des zu Ende gehenden Jahrtausends feiert die kältetechnische Industrie in den USA das 20. Jahrhundert als das „Jahrhundert der Klimatechnik“. In Washington D.C. findet eine Sonderausstellung statt, und im ASHRAE-Journal mit seinem großen Leserkreis erscheint eine Reihe historischer Artikel.

1999 hat jedoch für die Branche noch eine ganz besondere Bedeutung: In dieses Jahr fällt der siebzigste Geburtstag der Erfindung der Fluorkohlenstoffe. Diese Erfindung revolutionierte alle Bereiche der Kältetechnik und stellte einen historischen Wendepunkt in der Entwicklung einer professionellen, strukturierten und qualifizierten Industrie dar. Sie brachte Technologien und Techniken hervor, die sich rasch bis in die entlegensten Regionen der Welt ausbreiteten. Vor allem aber war sie die Grundlage für eine prosperierende Kälteindustrie, die konsequent auf Sicherheit setzte und die praktikable kältetechnische Lösungen für alle Bereiche

der Lebensmittelindustrie, für Krankenhäuser, die Bauindustrie und den Privatbereich anbieten konnte.

In Teil 1 dieses Beitrags (KK 10/99, Seiten 8–10) wurde die Entwicklung der mechanischen Kälteerzeugung insbesondere in den USA in der Zeit von 1899 bis 1929 beschrieben. Welche revolutionierende Entwicklung die Entdeckung des Sicherheitskältemittels „Freon 12“ durch Thomas Midgely für die meisten kälte- und klimatechnischen Anwendungen auslöste, dies wird jetzt in ...

## Siebzig Jahre Sicherheit, Teil 2

... behandelt. Fluorhaltige Mineralien waren bereits im 16. Jahrhundert bekannt und in Gebrauch. Flußsäure war schon 1771 von Scheele beschrieben worden. Aber es mußte ein weiteres Jahrhundert vergehen, bis Moisson in Frankreich 1866 elementares Fluor gewinnen konnte. Andere Forscher des 19. Jahrhunderts auf diesem Gebiet waren Ruff in Deutschland und Swarts in Belgien. Und dieser hat auch um 1890 herum zum ersten Mal durch eine Reaktion von Tetrachlorkohlenwasserstoff mit Antimontrifluorid Chlorfluormethan synthetisiert.

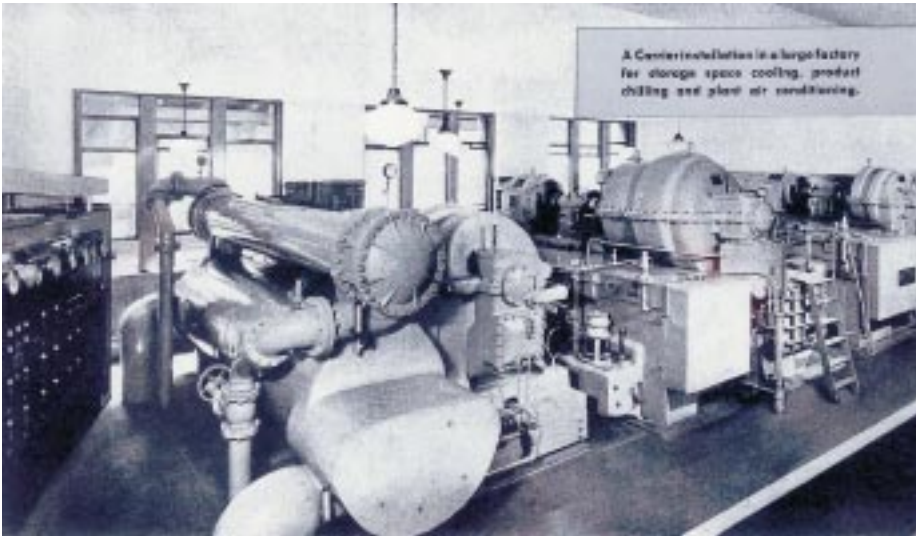
Ein anderer belgischer Chemiker, der 27jährige Albert Henne, schloß sich Thomas Midgely (Bild) und Robert McNary an, die in Dayton Verfahren zur Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen entwickelten. In der zweiten Hälfte des Jahres 1929 wurde eine Pilotanlage fertiggestellt. General Motors, mit denen DuPont damals, wie bereits in Teil 1 (KK 10/99) erwähnt, enge Beziehungen unterhielt, legte einen Vorschlag für ein Jointventure zur Herstellung und Vermarktung der Produkte vor. Unter der Leitung von

Fritz Downing begannen die vorbereitenden Arbeiten in den Jackson Laboratorien von DuPont in der Nähe von Wilmington. Innerhalb von Monaten wurde ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren zur Herstellung von R 11 und R 12 – nunmehr unter dem Markennamen „FREON“ – entwickelt, das mit Flußsäure zur Fluorierung arbeitete. Die Produktion begann in der Produktionsstätte Chambers Works von DuPont in New Jersey. Eine neue Firma „Kinetiks Chemicals Inc.“ wurde am 1. August 1930 gegründet. 51 Prozent der Anteile lagen bei DuPont, 49 Prozent bei General Motors.



Thomas Midgely, Wissenschaftler bei General Motors, entdeckte „Freon 12“. Er fand 1929 heraus, daß Dichlorfluormethan bei der Verwendung als Kältemittel über vortreffliche, bisher unbekannte Eigenschaften verfügt: geeigneter Siedepunkt, ungiftig, nicht brennbar und kaum wahrnehmbarer charakteristischer Geruch

Die Nachfrage nach den neuen Produkten war so hoch, daß im Oktober 1931 in den Chambers Works eine zweite Anlage zugleich mit einer eigenen Flußsäureproduktion installiert wurde. Kaum je zuvor, wenn überhaupt, wird es eine derartig schnelle kommerzielle Produkteinführung gegeben haben (siehe Tabelle)! Ende 1932 begann die Herstellung von FREON 113 und 114 für Klimaanlage mit Turboverdichtern (Bild).



Carrier-Turboverdichter-Kälteanlagen in einer Fabrik zur Lagerraumkühlung und Klimatisierung

Die bemerkenswerten Eigenschaften der neuen Fluorkohlenwasserstoff-Produktfamilie eroberten die Welt der Wissenschaften im Sturm. Im April 1930 gab Midgely vor der American Chemical Society eine dramatische Vorstellung einiger dieser Eigenschaften: Er inhalierte den Kältemitteldampf und löschte beim langsamen Ausatmen damit eine brennende Kerze. Die Verkäufer demonstrierten gern die hohe Dichte der Dämpfe, indem sie sie aus einem Becherglas in ein anderes umfüllten. „Ein anderer beliebter Blickfang war in jenen Tagen, den Dampf über eine Treppe herabfließen zu lassen, auf deren Stufen brennende Kerzen standen,“ erinnert sich Ralf Downing, pensionierter DuPontler und Autor mehrerer Bücher und Abhandlungen über Fluorkohlenwasserstoff-Kältemittel. „Nach und nach löschte der herabströmende Dampf eine Kerze nach der anderen.“

Wegen der dem Produkt eigenen Sicherheit erklärte sich Kinematic Chemicals vom Beginn an bereit, das neue Kältemittel auch an Wettbewerber zu liefern. Daher war R 12 Mitte der 30er Jahre in nahezu allen neuen elektrischen Kühlschränken der Firmen Frigidaire, Kelvinator, General Electric, Westinghouse und Norge im Einsatz.

1935 erweiterten die fluorierten Abkömmlinge des Chloroforms die Reihe der Verbindungen. Im Jahre darauf konnte ein Vertreter dieser neuen Stoffe, das FREON 22, in den Verkauf gehen. Allerdings blieb die Produktion bescheiden, bis im Jahre 1938 ein DuPont Chemiker, Roy Plunkett, zufällig das TEFLON TFE entdeckte. Das

R 22 wird seit dieser Zeit als Rohstoff für die Teflon (PTFE)-Produktion verwendet.

Der Kriegsausbruch beschleunigte die Forschung in neuen, nicht auf die Kältetechnik bezogenen Anwendungsfeldern. Vorübergehend trat die Entwicklung und Produktion von Geräten für den zivilen Gebrauch zurück. Der Schwerpunkt wanderte von der privaten zur großtechnischen Kälteanwendung und entsprach damit der kriegsbedingten Forderung nach Kühltransporten, nach großen Mengen eingefrorener Lebensmittel und nach einem breiten Feld medizinischer Anwen-

Tabelle 1  
Weltweite  
FCKW-  
Produktion in  
Tonnen  
(Quelle:  
AFEAS)

Jahr	R 12
1931	544
1932	136
1933	318
1934	600
1935	998
1936	1724
1937	3084

dungen, z. B. tiefgekühltem Blutplasma. Es herrschte großer Bedarf an transportablen Kälteaggregaten für Feldhospitäler, Verpflegungslager und Kantinen. Viele neue Produkte wurden damals entwickelt, wie Fleisch, Fertiggerichte und Brot in Tiefkühlpackungen.

Zur gleichen Zeit nutzte man die Fluorkohlenwasserstoffe zur Erfüllung zahlreicher Forderungen aus allen Bereichen der Kriegsmaterialproduktion – von der Munitions- bis zur Flugzeugherstellung. Vieles davon blieb bis Kriegsende streng geheim. Die US-Regierung erachtete die Produkte als so wichtig, daß sie ihre eigene Fluorkohlenstofffabrik errichtete und die Betriebsführung Kinetic Chemicals übertrug.

Eine bekannte Anwendung während des Krieges, die vollkommen außerhalb

der Kältetechnik lag, sollte nach dem Kriege große Bedeutung erlangen: Wissenschaftler des US-Landwirtschafts-Departments hatten eine transportable Sprühvorrichtung für Insektizide entwickelt, in der FREON 12 als Treibgas diente. Damit wurden die Insekten bekämpft, die auf den pazifischen Kriegsschauplätzen viele Erkrankungen der Truppen verursachten. Diese mit dem Spottnamen „Wanzenbombe“ belegten Geräte waren der Vorläufer der Aerosolpackungen der Nachkriegszeit. Sie lösten den Erfolg einer Industrie aus, die in den sechziger Jahren mehr als die Hälfte der hergestellten Fluorkohlenwasserstoffe verbrauchen sollte. Während des Krieges jedoch diente gelegentlich sogar die „Wanzenbombe“ zur Demonstration der Kühlwirkung des Treibgases – an Bierdosen in der Kantine!

Nach dem Kriege wurden die Aktivitäten der Kinetic Chemicals von der DuPont FREON-Abteilung übernommen. Bald danach, noch in den 40er Jahren, wurde erstmals eine Fluorkohlenwasserstoffproduktion außerhalb der USA installiert, als die ICI (Imperial Chemical Industries) die Lizenz für eine europäische Produktion erhielt. Nach dem Ablauf der Patente traten jedoch auch andere Hersteller in den USA und Europa auf den Plan. Allied Chemicals begann bereits in den späten Vierzigern mit der Produktion. Pennsalt folgte 1957 und Union Carbide 1958. Diese und die später hinzukommenden Hersteller übernahmen von DuPont alle das inzwischen universell gültige Kennzeichnungssystem für die Fluorkohlenwasserstoffverbindungen. Dabei handelt es sich grundsätzlich um einen Zifferncode, der die in einem Molekül vorhandenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Fluoratome angibt. Die erste Stelle von rechts zeigt die Anzahl der Fluoratome in der jeweiligen Verbindung. Die zweite Stelle von rechts gibt die Anzahl der Wasserstoffatome plus 1 an. Die dritte Stelle von rechts beziffert die Anzahl Kohlenstoffatome minus 1. Wenn diese Stelle gleich null wird (also bei Methanabkömmlingen) entfällt sie. Diese Codierung wurde 1957 offiziell von ASHRAE übernommen.

In den USA stellten die fünfziger Jahre eine Zeit der Konsolidierung dar. Die Märkte für Fluorkohlenwasserstoffprodukte wurden größer, neue Anwendungen wurden definiert. Mit dem Ende der 50er Jahre stieg überall, insbesondere in Europa, die Nachfrage nach FCKW stark an. Hierüber wird in der nächsten KK unter Fortführung des Titels „Siebzig Jahre Sicherheit (3)“ berichtet. *(wird fortgesetzt)* □