

EL FLÚOR: ESBOZO HISTÓRICO DE SU AISLAMIENTO

René Gutiérrez P.

Unidad de Investigación en Síntesis Orgánica
Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla

*Has de ir lejos en tus averiguaciones
si quieres conocer el mundo;
has de sondear los negros abismos
si quieres conocer el Ser.
Sólo con fortaleza se alcanza el premio.
Sólo la plenitud otorga la sabiduría;
la verdad mora en las profundidades.*

Schiller

El flúor, gas verde-amarillento con número atómico 9 y peso atómico de 18.99, es el elemento más activo del grupo de los halógenos. Es una sustancia que, metafóricamente —y casi literalmente— hablando, “devora” todo lo que encuentra a su paso¹. En la historia de la Química se encuentran pocas páginas tan llenas de determinación y entrega como las relativas a la historia del aislamiento del flúor, ya que por su reactividad ocasionó que numerosos hombres de ciencia sufrieran serias intoxicaciones y en varios casos les produjo la muerte.

En este trabajo se presenta un esbozo histórico de los aspectos técnicos concernientes al vasto trabajo químico que se efectuó para aislar el flúor —una verdadera proeza que realizó finalmente el químico francés Henri Moissan, el 26 de junio de 1886— así como las fuentes bibliográficas y detalles que pueden ser considerados elementos relevantes para una historia formal de la Química^{1,2}.

Seguimiento histórico de los intentos infructuosos

La fluorita o espato de flúor (fluoruro de calcio) fue el primer mineral fluorado que se conoció ya desde la Edad Media. En 1529, el alemán Georgius

Agricola menciona cierto mineral que se aplicaba como fundente en las operaciones metalúrgicas³. Éste se fundía fácilmente y, cuando se mezclaba con otros minerales, facilitaba el proceso de fusión, con el consiguiente ahorro en tiempo y combustible. Por ello Agricola llamó a tal mineral *fluores*, del latín *fluere*, que quiere decir “fluir”. Después, se conoció como *fluor spar* (espato flúor), dado que *spar* es un antiguo vocablo alemán que se emplea para designar un mineral. Después se conocía como fluorita, que es su nombre actual².

Posteriormente, en 1670, un tallador de cristales, el alemán Heinrich Schwanhardt, descubrió que cuando trataba la fluorita con un ácido fuerte se producía un vapor que atacaba el vidrio^{1,4}. Inmediatamente se dio cuenta de sus posibilidades comerciales, y se dedicó a fabricar piezas de vajilla de cristal grabadas al agua fuerte. Recubría las piezas con barniz protector siguiendo algún diseño y dejaba que el vapor atacara las partes descubiertas, obteniendo piezas que causaron la admiración de sus coterráneos.

En 1768, Margraff estudió con cierto detalle la acción del aceite de vitriolo (ácido sulfúrico) sobre la fluorita⁵, pero no fue sino hasta 1771 que el sueco Karl

Scheele caracterizó el vapor que se producía⁶. Demostró que era un ácido, y lo llamó "ácido fluórico" (actualmente corresponde al ácido fluorhídrico). Scheele, como muchos químicos en ese entonces, tenía la costumbre de oler y probar cualquier sustancia nueva o desconocida, así que su muerte a la temprana edad de cuarenta y cuatro años, —después de haber pasado sus últimos años en una penosa invalidez— puede haberse debido a tan funesta costumbre, y esto es bastante probable si se consideran sus trabajos con el "ácido sueco" (así fue como durante algún tiempo se conoció al ácido fluórico)².

Durante algún tiempo la naturaleza del ácido se mantuvo confusa; surgieron algunas controversias entre químicos notables de ese tiempo (Bergmann, Wiegand, Bucholz y Meyer, entre otros), motivadas por el descubrimiento de Scheele, pero con el transcurso del tiempo fue formándose la opinión de que se trataba de un nuevo elemento químico. A tal opinión contribuyó en gran medida A. Lavoisier, quien lo incluyó en su *Tratado elemental de Química* como "radical fluorique"⁷, es decir, como cuerpo simple.



Henri Moissan (1852-1907)

La pureza del ácido fluorhídrico que se podía obtener era muy baja y sólo fue hasta 1809 que J. Gay-Lussac y L. Thenard lograron obtenerlo relativamente puro (pero no anhidro), mediante el calentamiento del espato de flúor con ácido sulfúrico en una retorta de plomo^{1,8}. En el transcurso de estos trabajos ambos investigadores sufrieron intoxicaciones considerables.

En 1813, Humphry Davy publicó un importante reporte sobre el tema⁹, y poco tiempo antes, A. Ampère, en dos cartas dirigidas a Davy^{1,4}, había comentado que el ácido fluorhídrico podía considerarse como constituido por la combinación del hidrógeno y un cuerpo simple desconocido: el flúor, es decir, que era un ácido no oxigenado, un hidrácido. Davy (que poco antes había determinado la naturaleza elemental del cloro) buscó demostrar que el ácido fluorhídrico no contenía oxígeno, y trató de aislar el radical del ácido fluorhídrico, al cual ya consideraba como el análogo del ácido clorhídrico. El nombre del elemento (*le fluore*) le fue sugerido a Davy por Ampère, para reflejar la similitud con el nombre del cloro (*le chlore*).

Davy realizó un trabajo bastante extenso y, de manera general, podemos dividir sus investigaciones sobre el flúor en dos tipos¹⁰:

1) Experiencias hechas por vía electrolítica.

2) Experiencias de orden puramente químico, consistentes en el estudio de la acción ejercida por el cloro sobre los fluoruros.

Desde el principio de estos estudios era previsible que el flúor descompondría el agua cuando se le intentara aislar y se formaría ácido fluorhídrico (aunque Davy no lo sabía en ese entonces); en consecuencia, todas las primeras tentativas que realizó en condiciones no anhidras no tenían ninguna posibilidad de éxito. Intentó también la electrolisis del ácido concentrado, obteniendo por este método algunos resultados interesantes. Debido a las condiciones en que trabajaba, no podía evitar el contacto con los venenosos vapores y, a conse-

cuencia de ello, Davy estuvo bastante enfermo.

Las otras experiencias de Davy fueron hechas sobre todo haciendo reaccionar el cloro sobre los fluoruros. Tales experiencias presentaban dificultades muy grandes, porque en esa época no se sabía preparar un cierto número de fluoruros anhidros que fueron compuestos clave en la obtención del flúor libre.

En todo caso, las investigaciones de Davy fueron de la mayor importancia y puso en evidencia la extraordinaria reactividad del flúor, ya que en las investigaciones donde había sido posible producir una pequeña cantidad del radical de los fluoruros (es decir, flúor en su estado elemental), el platino o el oro de los recipientes en los cuales se hacía la reacción era atacado profundamente. Se formaban fluoruros de oro y de platino. El vidrio también era atacado con formación de fluoruro de silicio y desprendimiento de oxígeno.

Davy probó diversas variaciones de sus experiencias: repitió la acción del cloro sobre fluoruros metálicos en vasos de azufre, de carbón, de oro, etc.: y no obtuvo nunca un resultado satisfactorio. Sólo resultó evidente una cosa: la enfermedad de Davy como consecuencia de su trabajo con compuestos de flúor. El científico se vio obligado a cesar sus estudios, después de haber determinado la masa atómica del flúor, que fue de 19.06.

El fracaso de los experimentos de Davy, así como los graves problemas de salud que ya habían sufrido otros científicos, sirvieron de tenebrosa advertencia, y durante mucho tiempo nadie intentó aislar el flúor.

En 1833, R. Aimé¹¹ sometió el fluoruro de plata a la acción del cloro en un vaso de vidrio recubierto de una delgada capa de caucho. Éste se carbonizó, y la experiencia no produjo mejores resultados que aquellas hechas por Davy. También, M. Faraday, discípulo y asistente de Davy, después de la muerte de su maestro intentó infructuosamente aislar el flúor¹. Después, en 1836, los hermanos Knox¹² retomaron el ensayo de Aimé y quisieron descomponer el

fluoruro de plata por acción del cloro en un aparato con fluoruro de calcio. Un impedimento que surgía en la experiencia era que el fluoruro de plata no estaba seco y, en efecto, resulta difícil deshidratar los fluoruros de mercurio y de plata. Los hermanos Knox resultaron gravemente lesionados en las vías respiratorias, a grado tal que uno de ellos murió después de una larga agonía.

En 1846, un químico belga, P. Layette, resultó muerto instantáneamente por las emanaciones tóxicas en sus trabajos sobre el problema del flúor, y la misma suerte corrió el francés Niklesse^{1,2}. Y, sin embargo, el peligro parecía aumentar el reto y el apasionamiento en esta peligrosa empresa.

En 1848, el francés Louyet¹³ estudió una reacción análoga: hizo reaccionar el cloro sobre el fluoruro de mercurio. Louyet, arrastrado por el vértigo de sus investigaciones, no tomó las suficientes precauciones para evitar la acción irritante de los vapores del ácido fluorhídrico, y pagó con su vida su dedicación a la ciencia.

Las publicaciones de Louyet condujeron a Edmond Fremy (profesor de la afamada Escuela Politécnica de París), a reemprender, hacia 1850, la problemática del aislamiento del flúor¹⁴. Estudió primero los fluoruros metálicos y demostró la existencia de fluorhidratos de fluoruros describiendo sus propiedades y composición. Después hizo reaccionar un gran número de elementos gaseosos sobre tales fluoruros y estudió la acción del cloro y del oxígeno. El trabajo de Fremy se centró después principalmente en la electrólisis de fluoruros metálicos (la mayor parte de estas experiencias eran hechas en vasos de platino a muy altas temperaturas). Después de hacer un estudio general de estos fluoruros, Fremy demostró la casi imposibilidad de obtener, al menos en esa época, los fluoruros absolutamente anhidros.

En los años de 1853 a 1856 pareció que Fremy había conseguido obtener el flúor libre. Al ver con cuánta energía los fluoruros retienen el agua, y observando que la fluorita es un mineral que se

podía obtener completamente puro (y también libre de agua, además de que se mantiene líquido a muy altas temperaturas), Fremy decidió someterlo a la electrólisis. En estas condiciones, el calcio se dirige al polo negativo, y se observa alrededor de la tira de platino, —que constituye el electrodo positivo— un burbujeo, indicando la liberación de gas. Este gas desplazaba al yodo de los yoduros; pero tan pronto como se intentaba continuar la experiencia, se dañaba el electrodo de platino y el aparato se inutilizaba en muy pocos segundos.

Lejos de desanimarse por su fracaso, Fremy perseveró en su estudio, obteniendo dos importantes resultados: el primero fue la preparación del ácido fluorhídrico anhidro, —el ácido fluorhídrico libre de agua—, lo que no se había logrado antes. El segundo fue demostrar que el flúor muestra una gran tendencia a unirse con casi todos los compuestos por vía de adición, formando compuestos ternarios y cuaternarios. Esta propiedad explicaba el fracaso de las experiencias de Louyet, de los hermanos Knox y de otros investigadores, ya que, aún trabajando con fluoruros secos en una atmósfera de cloro, yodo o bromo, obtenían más bien compuestos ternarios que flúor libre.

Después de 1856, fecha de publicación del amplio y profundo estudio de Fremy, las investigaciones sobre el ácido fluorhídrico y sobre el aislamiento del flúor, son pocas. En 1862 Kammerer¹⁵ hizo reaccionar al yodo sobre el fluoruro de plata seco en un tubo de vidrio sellado a 60°C, después de haber expulsado el aire con una corriente de vapor de yodo. En estas condiciones, y después de veinticuatro horas, se obtenía un gas que podía recogerse y manipularse sobre una cuba de mercurio; un gas que no atacaba al vidrio y que era inmediatamente absorbido por una solución alcalina. Kammerer estimó que este gas podía ser el flúor. Pfaundler¹⁶ retomó estas experiencias y consideró que el gas obtenido sería una mezcla de fluoruro de silicio y oxígeno. Por otra parte, M. Guntz¹⁷ en 1864, realizó investigaciones sobre el calor de neutrali-

zación del ácido fluorhídrico en presencia de bases, y sobre el calor de formación de los fluoruros.

El químico inglés G. Gore¹⁸, en 1869 usando ácido fluorhídrico preparado por el método de Fremy, determinó su punto de ebullición y su tensión de vapor a diferentes temperaturas. En seguida, estudió la electrólisis del ácido fluorhídrico, puro o junto con otros ácidos e hizo un gran número de observaciones sobre la acción del ácido fluorhídrico anhidro en contacto con metaloides, metales y diferentes sales. Sus reportes fueron de una exactitud notable.

Anteriormente se había demostrado que el ácido fluorhídrico anhidro no conducía la corriente, y si se encontraba presente una pequeña cantidad de agua, su descomposición electrolítica se producía espontáneamente. El problema era que si había alguna cantidad de agua a su alrededor, el flúor reaccionaba enseguida con ella, arrancando los átomos de hidrógeno de la molécula del agua con tanta fuerza que el oxígeno quedaba liberado en la forma energética de ozono y de nuevo se volvía a obtener fluoruro de hidrógeno, es decir, ácido fluorhídrico². Con base en estas experiencias Gore, en una segunda serie de investigaciones^{18bc}, estudió en detalle el fluoruro de mercurio, la electrólisis de éste en su estado fundido y su acción sobre diferentes metaloides, y describió minuciosamente la formación de una serie de compuestos ternarios y cuaternarios por vía de adición.

Trabajos de Moissan

Nacido el 28 de septiembre de 1852 en París, Ferdinand Frédéric Henri Moissan jugó el principal papel en la historia del aislamiento del flúor: fue él quien finalmente lo logró el 26 de junio de 1886.

Hacia 1882 empezó a trabajar sobre el flúor. Antes que nada tomó en consideración los errores de sus predecesores, observó que en los experimentos anteriores no se lograba “domar” la agresividad del flúor, el cual reaccionaba al instante con el material de los dis-

positivos. También vio el error de los que intentaron aislar el flúor haciendo reaccionar el cloro sobre los fluoruros. Según él, el error consistía en que el cloro tenía que ser un oxidante más débil que el flúor.

Moissan inició sus investigaciones con la idea preconcebida de que, tal como ocurría con el cloro, el cual se obtendría descomponiendo, por ejemplo, el pentacloruro de fósforo o el ácido clorhídrico, pero no mediante la electrólisis con compuestos como el cloruro de calcio o de un cloruro alcalino. Las mismas consideraciones eran válidas en el caso del flúor, y si se tomaba en cuenta el hecho de que —según las investigaciones anteriores, y en particular las de Davy y las de Fremy—, el flúor era extremadamente reactivo, se debía —para poder operar y recogerlo— usar temperaturas lo más bajas posibles. Tales fueron las consideraciones que condujeron a Moissan a seguir un estudio sistemático de las combinaciones del flúor y los metaloides, en particular, los derivados de silicio ¹⁹.

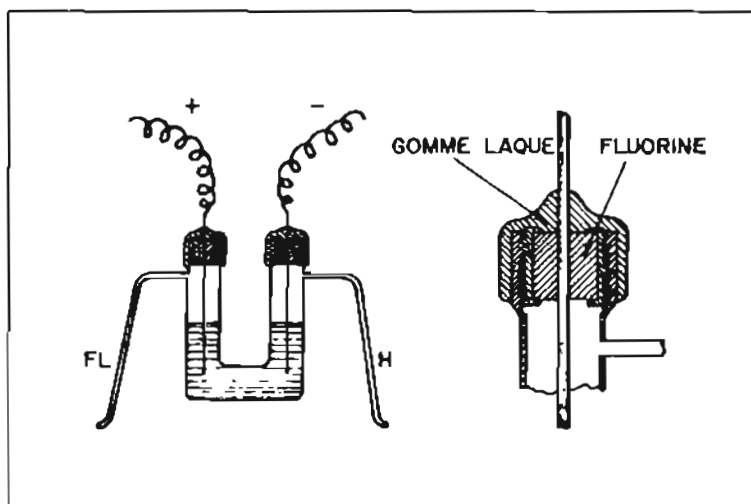
En vista de los resultados poco alentadores continuó después sus estudios con compuestos de flúor y fósforo. Éstos habían sido muy poco estudiados desde Davy, a excepción de algunos trabajos desarrollados por Thorpe en 1880 ²⁰. Moissan estudió de una forma más completa estos compuestos, preparó y caracterizó el trifluoruro y el oxifluoruro de fósforo ²¹. Ensayó, modificando de muy diversas formas las experiencias, viendo cuál era su comportamiento electrolítico. Observó, por ejemplo, que el pentafluoruro de fósforo sólo se desdoblaba en flúor y trifluoruro en condiciones extremadamente drásticas, realizándose los ensayos en una probeta de vidrio sellada por mercurio, lo que no permitía aislar la muy pequeña cantidad de flúor que se obtenía ^{19,22}.

En otros experimentos, Moissan observó que tampoco se obtenían resultados satisfactorios con la acción del platino al rojo sobre los fluoruros de fósforo ²¹. También preparó el fluoruro de arsénico, le determinó sus constantes físicas, así como algunas propieda-

des nuevas y puso sumo cuidado en observar el efecto de la corriente eléctrica sobre dicho compuesto ²³. El fluoruro de arsénico, compuesto líquido a temperatura ordinaria parecía ideal para realizar trabajos electrolíticos que condujeran a la obtención del flúor en estado elemental. En cuatro diferentes ocasiones Moissan se vio obligado a suspender sus investigaciones debido a la toxicidad del fluoruro de arsénico, cuyo manejo es mucho más peligroso que el del ácido fluorhídrico. Logró, sin embargo, electrolizarlo y, si bien en esta experiencia no logró el aislamiento del flúor, obtuvo importantes elementos de información sobre la electrólisis de los compuestos fluorados líquidos. Fue esta experiencia la que llevó a Moissan a intentar la descomposición del ácido fluorhídrico anhidro, el cual se volvía conductor añadiendo fluoruro potásico de hidrógeno. Esta última experiencia dio ¡por fin! el resultado esperado: en el polo negativo se obtuvo hidrógeno y, en el polo positivo, un cuerpo gaseoso de propiedades nuevas, con una reactividad química extremadamente potente y que se podía considerar como el radical de los fluoruros, es decir, el flúor en estado elemental.

El vasto conjunto de experiencias que realizó Moissan se pueden agrupar en cuatro tipos principales:

- 1) Electrólisis de gases fluorados.
- 2) Acción del platino al rojo sobre los fluoruros de fósforo de silicio.



Detalles del aparato que empleó Moissan para aislar el flúor

3) Electrólisis del fluoruro de arsénico.

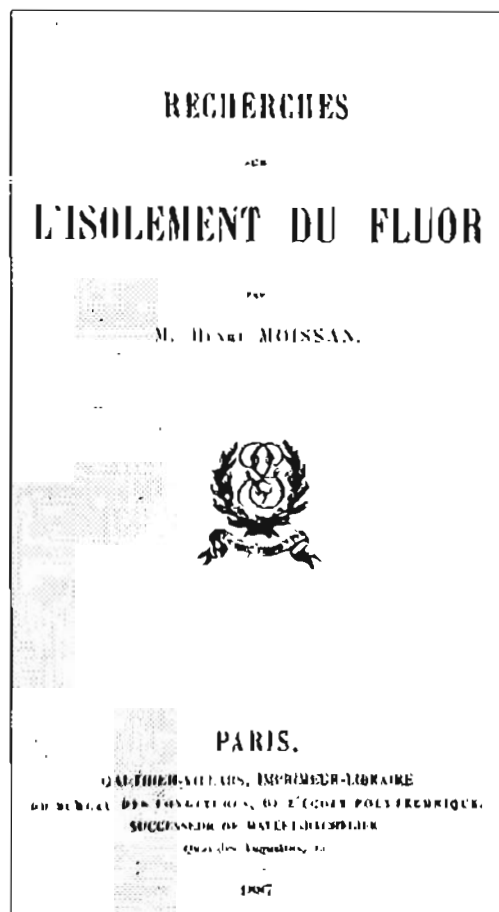
4) Electrólisis del ácido fluorhídrico conteniendo fluoruro potásico de hidrógeno.

Así, finalmente, después de tantas penalidades y trabajos, el flúor fue aislado por primera vez el 26 de junio de 1886. La forma en cómo procedió Moissan se describe a continuación²⁴. Utilizó un recipiente en forma de "U", primero hecho de platino e iridio, y más tarde de cobre (ni el flúor ni el fluoruro de hidrógeno atacan al fluoruro de cobre, por lo que la capa de fluoruro de cobre que se formaría inicialmente preservaría al recipiente de la destrucción). Moissan llenó el recipiente con ácido fluorhídrico anhidro y añadió un poco de fluoruro potásico de hidrógeno para que la disolución condujera la corriente eléctrica. A continuación sumergió el recipiente en una mezcla refrigerante a una temperatura cercana a los -50°C (a los electrodos de platino e iridio los colocó en unos aditamentos especiales de fluorita que no es conductora de la electricidad, ni es atacada por el flúor). Durante la electrólisis, del cátodo se desprendía el hidrógeno molecular; y del ánodo, el flúor, el cual se acumulaba en unos tubos de cobre.

Moissan envió una comunicación modesta a la Academia de Ciencias de París²⁵, de la cual no era miembro, y formulaba algunas hipótesis sobre lo que podría ser el gas obtenido en el ánodo. La más simple era que en realidad se desprendía el flúor; pero era posible la formación del perfluoruro de hidrógeno o de una mezcla de ácido fluorhídrico con ozono. Esta mezcla es lo suficientemente activa como para explicar la acción tan enérgica que ejercía el gas sobre el ácido silícico cristalino. La comunicación "*Rapport fait au nom de la Section de chimie sur les recherches de M. Moissan relatives à l'isolement du fluor*" fue leída por H. Debray en la sesión del 8 de noviembre de 1886, quien junto con E. Freymy y M. Berthelot -que era el más ilustre de los químicos franceses en esa época- presidieron la comisión que organizó la rea-

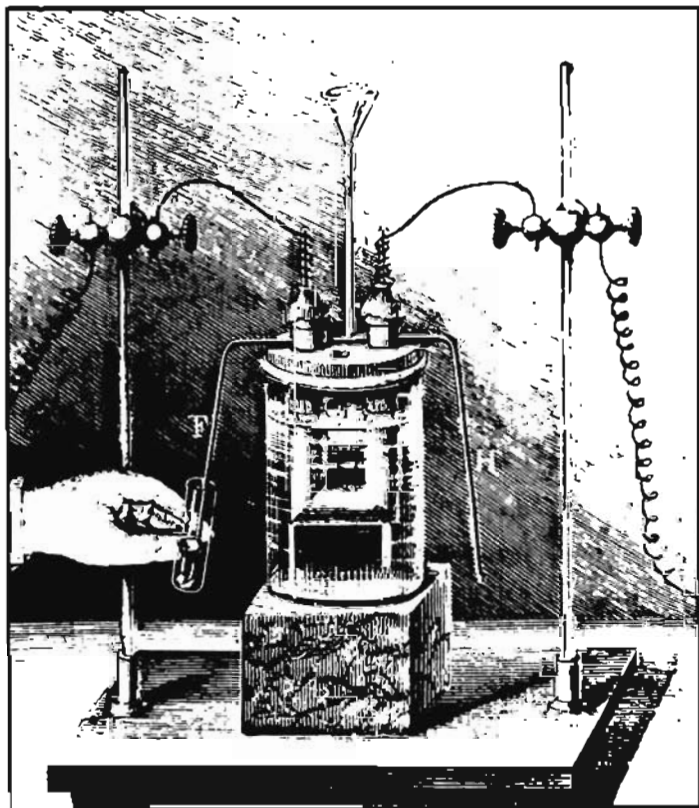
lización del ensayo, para verificar los resultados de Moissan. El experimento no salió bien el primer día, pero a la mañana siguiente sí resultó un éxito completo y la comisión anunció el logro de Moissan. En estado líquido, el flúor fue obtenido por Moissan hasta 1887 y recibió el premio Nobel en 1906 por estos trabajos. Murió en París el 20 de febrero de 1907 a la edad de cincuenta y cuatro años, y se piensa que las intoxicaciones que sufrió durante sus experimentos, contribuyeron de alguna manera a su muerte.

Verdaderamente creo que hay pocos casos en la historia de la Química en los que se registren tantas dificultades y penalidades sufridas, como las que se produjeron durante la obtención del flúor. La odisea de la obtención del flúor es un ejemplo de la determinación que el hombre es capaz de demostrar en su afán por conocer la naturaleza.



Referencias

- ¹ Trifonov, D.N. y Trifonov, V.D., *Cómo fueron descubiertos los elementos químicos*, MIR, Moscú, 1984, pp. 98-102.
- ² Asimov, I., *Los gases nobles*, Plaza & Janés, Barcelona, 1982, pp. 173-181.
- ³ Agricola, G., *Bermannus sine de re metallica*, en la sección: "De ortu et causis subterraneorum", Bale, 1558, p. 458.
- ⁴ Moissan, H., *Traité de Chimie Minérale*, Vol. 1, París, 1904, pp. 64-65.
- ⁵ Margraff, A.S., *Transactions de Berlin*, 1768.
- ⁶ Scheele, K.,
 - a) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Stockholm*, 1771.
 - b) *Journal de Physique, de Chimie et de Histoire Naturelle*, Vol. 2, 1771, p. 473.
- ⁷ Lavoisier, A.L., *Oeuvres de Lavoisier*, Vol. 1, París, 1864, p. 135.
- ⁸ Gay-Lussac, J. y Thenard, L., *Annales de Chimie et de Physique*, Vol. 69, 1809, p. 204.
- ⁹ Davy, H., *Annales de Chimie et de Physique*, Vol. 88, 1813, p. 271.
- ¹⁰ Davy, H.,
 - a) *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol. 103, 1813, p. 263.
 - b) *Ibid.*, Vol. 104, 1814, p. 62.
- ¹¹ Aimé, R., *Annales de Chimie et de Physique*, (2ème serie), Vol. 55, 1839, p. 443.
- ¹² Knox, G.J. y Knox, Th. R., *Philosophical Magazine and Journal of Science*, London, Vol. 9, 1836, p. 107.
 - b) Knox, G.J., *Proceedings of the Royal Irish Academy*, Vol. 1, 1841, p. 54.
- ¹³ Louyet, A., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, Vol. 23, 1846, p. 960.
- ¹⁴ Fremy, E., *Annales de Chimie et de Physique*, (3ème serie), Vol. 47, 1856, p. 5.
- ¹⁵ Kammerer, K., *Journal für Praktische Chemie*, Leipzig, Vol. 85, 1862, p. 452.
- ¹⁶ Pfäundler, R., *Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Akademie der Wissenschaften*, Wien, Vol. 46, 1864, p. 258.
- ¹⁷ Guntz, M., *Annales de Chimie et de Physique*, (3ème serie), Vol. 47, 1864, p. 24.
- ¹⁸ Gore, G.,
 - a) *The Chemical News and Journal of Physical Science*, London, Vol. 21, 1869, p. 28.
 - b) *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol. 160, 1870, p. 227.
 - c) *Ibid.*, Vol. 161, 1871, p. 321.
- ¹⁹ Moissan, H., *Recherches sur l'isolement du fluor*, Gauthier-Villars, París, 1887, pp. 2-3.
- ²⁰ Thorpe, N., *Proceedings of the Royal Society of London*, Vol. 25, 1880, p. 122.
- ²¹ Moissan, N.,
 - a) *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, Vol. 102, 1885, p. 1245.
 - b) *Annales de Chimie et de Physique*, (6ème serie) Vol. 6, 1885, p. 433 y 468.
 - c) *Ibid.*, Vol. 12, 1887, p. 472.
- ²² Moissan, H., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, Vol. 102, 1885, p. 1543.
- ²³ Moissan, H.,
 - a) *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, Vol. 99, 1882, p. 874.
 - b) *Ibid.*, Vol. 102, 1885, p. 763.
- ²⁴ Moissan, H., *Recherches sur l'isolement du fluor*, Gauthier-Villars, París, 1887, pp. 39-42.
- ²⁵ Moissan, H.,
 - a) *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, Vol 103, 1886, p. 202 y 256.
 - b) *Ibid.*, Vol. 103, 1886, p. 1257.



Aparato que empleó H. Moissan para aislar el flúor