# Фтор

Как и прочие галоиды, встречается на земной поверхности исключительно в виде солей. Общее его содержание в земной коре составляет 0, 02%. Основная масса фтора распылена по различным горным породам. Из отдельных форм его природных скоплений наиболее важен минерал флюорит – CaF2.

Получение фтора осуществляется путем электролиза фтористых соединений, причем фтор выделяется на аноде по схеме:

Электролитом обычно служит легкоплавкая смесь состава KF × 2HF. Процесс проводят при температурах около 100 °С в стальных электролизерах со стальными катодами (на которых выделяется водород) и угольными анодами.

Свободный фтор состоит из двухатомных молекул и представляет собой почти бесцветный (в толстых слоях зеленовато–желтый) газ, имеющий резкий запах. Он сгущается в желтоватую жидкость при –188 °С и затвердевает при –218 °С. Распад молекулы F2 на отдельные атомы осуществляется довольно легко (энергия диссоциации 38 ккал/моль).

С химической стороны фтор может быть охарактеризован как одновалентный металлоид и притом самый активный из всех металлоидов. Обусловлено это благоприятным сочетанием ряда факторов – непрочности молекулы F2 , сравнительно малых размеров атома фтора и тем, что он имеет большое сродство к электрону, т. е. энергично притягивает недостающий ему для заполнения внешнего слоя валентный электрон:

Это число –82 ккал/г–атом – и является количественным выражением сродства фтора к электрону.

Подавляющее большинство металлов соединяется с фтором уже при обычных условиях. Однако взаимодействие часто ограничивается образованием поверхностной пленки фтористого соединения, которая предохраняет металл от дальнейшего разъедания.

Так как фтористые производные металлоидных элементов обычно легколетучи, образование их не предохраняет поверхность металлоида от дальнейшего действия фтора. Поэтому взаимодействие с металлоидами часто протекает значительно энергичнее, чем со многими металлами. Например, фосфор и сера воспламеняются в газообразном фторе и сгорают по реакциям:

2Р + 5F2 = 2PF5

и

S + 3F2 = SF6

С азотом и кислородом фтор непосредственно не соединяется.

От водородных соединений других элементов фтор отнимает водород. Большинство окислов разлагается им с вытеснением кислорода, В частности, вода разлагается по схеме

F2 + Н2 О => 2HF + О

причем вытесняемые атомы кислорода соединяются не только друг с другом, но отчасти также с молекулами воды и фтора. Поэтому, помимо газообразного кислорода, при этой реакции всегда образуются также перекись водорода и окись фтора (F2 O). Последняя представляет собой бесцветный газ, похожий по запаху на озон.

1) Окись фтора (иначе – фтористый кислород – OF2 ) может быть получена по реакции:

2F2 + 2NaOH = 2NaF + H2 O + F2 O

Она малорастворима в воде и почти не разлагается ею, но под действием сильных восстановителей разложение F2 O (т. пл. –224 °С, т. кип. –145 °С) идет довольно быстро. Окись фтора сильно ядовита.

Практическое использование фтора широко развилось за последние годы. Потребляется он главным образом для фторирования органических соединений (т. е. замены в них водорода на фтор). Процесс этот приобрел большое значение, так как многие фторорганические производные обладают ценными свойствами.

В отличие от свободного фтора, фтористый водород (HF) и многие его производные использовались уже с давних пор.

Непосредственное соединение фтора с водородом сопровождается очень большим выделением тепла:

H2 + F2 = 2HF + 128 ккал

Реакция протекает обычно со взрывом, который происходит даже при сильном охлаждении газов и в темноте. Практического значения для получения HF этот прямой синтез не имеет.

Техническое получение фтористого водорода основано на взаимодействии СаF2 с концентрированной H2 SO4 по реакции:

CaF2 + H2 SO4 = 2HF + CaSO4

Процесс проводят в стальных печах при 120–300°С. Части установки, служащие для поглощения HF, делаются из свинца.

Фтористый водород представляет собой бесцветную легколетучую жидкость (т. пл. – 83°С. т. кип, +19, 5 °С), смешивающуюся с водой в любых соотношениях. Он обладает резким запахом, дымит на воздухе (вследствие образования с парами воды мелких капелек раствора) и сильно раздражает дыхательные пути.

2) Связь Н–F характеризуется весьма высокой полярностью (0, 45). Этим обусловлена резко выраженная склонность фтористого водорода к ассоциации путем образования водородных связей по схеме [···H···F···H···F···].

Энергия такой связи составляет около 7 ккал/г–атом, т. е. она несколько прочнее, чем водородная связь между молекулами воды.

Химические свойства HF существенно зависят от отсутствия или наличия воды. Сухой фтористый водород не действует на большинство металлов. Не реагирует он и с окислами металлов. Однако если реакция начнется, то дальше она некоторое время идет с самоускорением, так как в результате взаимодействия по схеме

МО + 2HF = MF2 + Н2 О

количество воды увеличивается.

Подобным же образом действует фтористый водород и на окислы некоторых металлоидов. Практически важно взаимодействие его с двуокисью кремния – SiO2 (песок, кварц), так как последняя входит в состав стекла. Реакция идет по схеме

SiO2 + 4HF = SiF4 + 2Н2 О

Поэтому фтористый водород нельзя получать и сохранять в стеклянных сосудах. Обычно его растворы хранят в бутылях из искусственных пластмасс, на которые HF не действует.

На взаимодействии HF с SiO2 основано применение фтористого водорода для «травления» стекла. Вследствие удаления частичек SiO2 поверхность его становится матовой, чем пользуются для нанесения на стекло различных надписей и т.п.

3) Рассмотренные выше случаи взаимодействия сухого фтористого водорода с окислами металлов и металлоидов могут служить типичным примером аутокаталитических реакций, т. е. таких процессов, при которых катализатор (в данном случае – вода) не вводится в систему извне, а является одним из продуктов реакции. Как показывает рис. 95, скорость подобных процессов сначала, по мере увеличения в системе количества катализатора, нарастает до некоторого максимума, после чего начинает уменьшаться вследствие понижения концентраций реагирующих веществ.

В водном растворе HF ведет себя, как одноосновная кислота средней силы. Продажный раствор этой фтористоводородной (иначе, плавиковой) кислоты содержит обычно 40% HF.

Фтористоводородная кислота более или менее энергично реагирует с большинством металлов. Однако во многих случаях реакция протекает лишь на поверхности металла, после чего последний оказывается защищенным от дальнейшего действия кислоты слоем образовавшейся труднорастворимой соли. Так ведет себя, в частности, свинец, что и позволяет пользоваться им для изготовления частей устойчивой к действию HF аппаратуры.

4) Помимо электролитической диссоциации по уравнению HF <=> H· + F· (K = 710–4), для плавиковой кислоты характерно равновесие: F’ + HF <=> HF2 . Значение константы этого равновесия [HF’2 ]/[F’][HF] = 5 показывает, что в растворах HF содержится больше сложных анионов (FHF)' [имеющих линейную структуру с d(FF) = 2, 3 А], чем простых анионов F’.

Соли фтористоводородной кислоты носят название фтористых или фторидов. Большинство их трудно растворимо в воде – из производных обычных металлов хорошо растворяются лишь фториды Na, К, Ag, Al, Sn и Hg. Все соли плавиковой кис–логы ядовиты. Сама она при попадании на кожу вызывает образование болезненных и трудно заживающих ожогов (особенно под ногтями). Поэтому работать с ней следует в резиновых перчатках.

Практическое применение плавиковой кислоты довольно разнообразно. Она используется в нефтяной промышленности (при синтезе высококачественных бензинов), для удаления песка с металлического литья, при анализах минералов и т. д. Широкое практическое применение находят также некоторые фториды, которые будут ближе рассмотрены при соответствующих элементах.