

# Т 2. Элементы группы VIIA

## ФТОР

Фтор «F» в невозбужденном состоянии имеет электронную конфигурацию:  $1s^2 2s^2 2p^5$ .

Наличием одного неспаренного электрона обуславливается сходство фтора с водородом. Однако различие в общем числе валентных электронов и орбиталей предопределяет значительное отличие этих элементов друг от друга. Степень окисления фтора как самого электроотрицательного элемента (4,0) принимается равной  $-1$ . Максимальная валентность фтора, согласно теории валентных связей, как и других элементов 2-го периода, равна четырем.

- Фтор – довольно распространенный элемент. Из минералов фтора наибольшее значение имеют  $\text{CaF}_2$  — *плавиковый шпат (флюорит)*,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  — *криолит* и  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  — *фторапатит*. Фтористые соединения содержатся в организме человека (в основном в зубах и костях). В природе встречается только **один изотоп**  $^{19}\text{F}$ . Искусственно получены малоустойчивые изотопы (с массовыми числами от 16 до 21).

- **Простое вещество.** Подобно водороду фтор образует двухатомные молекулы  $F_2$ , что соответствует следующей электронной конфигурации:
  - $(\sigma_s^{св})^2 (\sigma_s^{разр})^2 (\sigma_x^{св})^2 (\pi_{y,z}^{св})^4 (\pi_{y,z}^{разр})^4$ .
  - Поскольку на связывающих орбиталях имеется на два электрона больше, чем на разрыхляющих, порядок связи в молекуле  $F_2$  принимается равным 1.

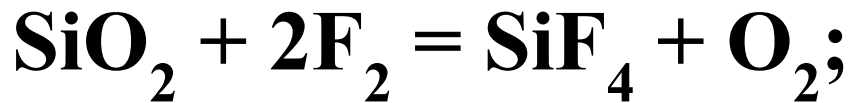
- Молекула фтора  $F_2$  имеет относительно небольшую массу и достаточно подвижна, поэтому фтор в обычных условиях — газ (*светло-желтого цвета*), обладает низкой температурой плавления ( $-223\text{ }^\circ\text{C}$ ) и кипения ( $-187\text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Из-за высокой окислительной активности фтора и большой прочности его соединений **фтор получают** в свободном состоянии **электролизом его расплавленных соединений**. Для этих целей обычно используют эвтектическую смесь  $\text{HF} - \text{KF}$  или фторогидрогенаты калия (например  $\text{K}[\text{HF}_2]$  - дифторогидрогенат калия).
- **Фтор и его соединения сильно ядовиты** (исключение составляют  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$  - элегаз и некоторые другие вещества).

- Вследствие высокой химической активности фтор вызывает коррозию почти всех материалов. В качестве материала аппаратуры для получения фтор, его хранения и перевозки используется **нержавеющая сталь, медь; никель** (и некоторые его сплавы), который устойчив к действию фтора за счет образования защитной пленки  $\text{NiF}_2$ .
- В целом проблема эта разрешена, и фтор перевозится в больших количествах в гигантских автоцистернах (обычно в сжиженном виде).

- Широкое применение фтора началось в связи с работами по разделению изотопов урана (в виде  $^{235}\text{UF}_6$  и  $^{238}\text{UF}_6$ ) диффузионным методом.  $\text{UF}_4$  используется для получения металлического урана. (Фтор также используется в технологии редких элементов Nb, Ta и др.). В настоящее время фтор широко применяется для синтеза различных хладагентов и полимерных материалов—фторопластов, отличающихся высокой химической стойкостью.
- Жидкий фтор и ряд его соединений применяются в качестве окислителя ракетного топлива.

- **Фтор исключительно активен химически, он — сильнейший окислитель.** Высокая химическая активность фтора объясняется тем, что его молекула имеет низкую энергию диссоциации (159 кДж/моль), в то время как химическая связь в большинстве соединений фтора отличается большой прочностью (порядка 200—600 кДж/моль). (Энергия связи  $E_{(H-F)} = 566$ ,  $E_{(Si-F)} = 582$  кДж/моль). Кроме того, энергия активации реакций с участием атомов фтора низка ( $\leq 4$  кДж/моль). Благодаря малой энергии связи молекулы фтора легко диссоциируют на атомы.
- Низкое значение энергии связи молекулы  $F_2$  можно объяснить сильным **отталкиванием** электронных пар, находящихся на  $\pi$ -орбиталях, обусловленным малой длиной связи **F-F**.

- По образному выражению акад. А. Е. Ферсмана, фтор «всесъедающий». В атмосфере фтора горят такие стойкие вещества, как стекло (в виде ваты), вода:



- В этих реакциях в качестве *одного из* продуктов горения образуется кислород (!), т. е. *фтор как окислитель сильнее кислорода.*
- *Pt сгорает во фторе*  $\text{Pt} + \text{F}_2 = \text{PtF}_6$  ( $T_{\text{пл.}} = 61$ ,  $T_{\text{кип.}} = 69$  °С) получается летучее кристаллическое вещество темно-красного цвета. *Относится к числу самых сильных окислителей, является сильнейшим фторирующим реагентом.*



- Исключительно активно протекает взаимодействие фтора с большинством простых веществ. С серой и фосфором он взаимодействует даже при температуре жидкого воздуха ( $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):

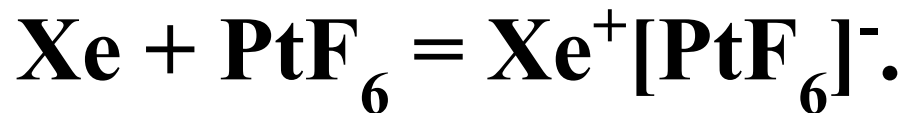
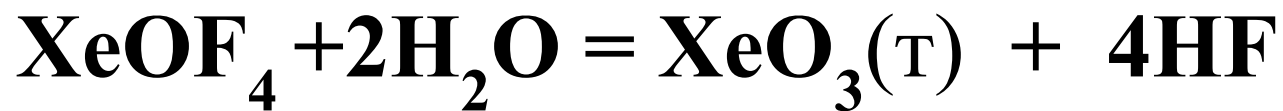


Реакции с фтором водородсодержащих веществ ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{AlH}_3$  и др.) сопровождается образованием  $\text{HF}$ .

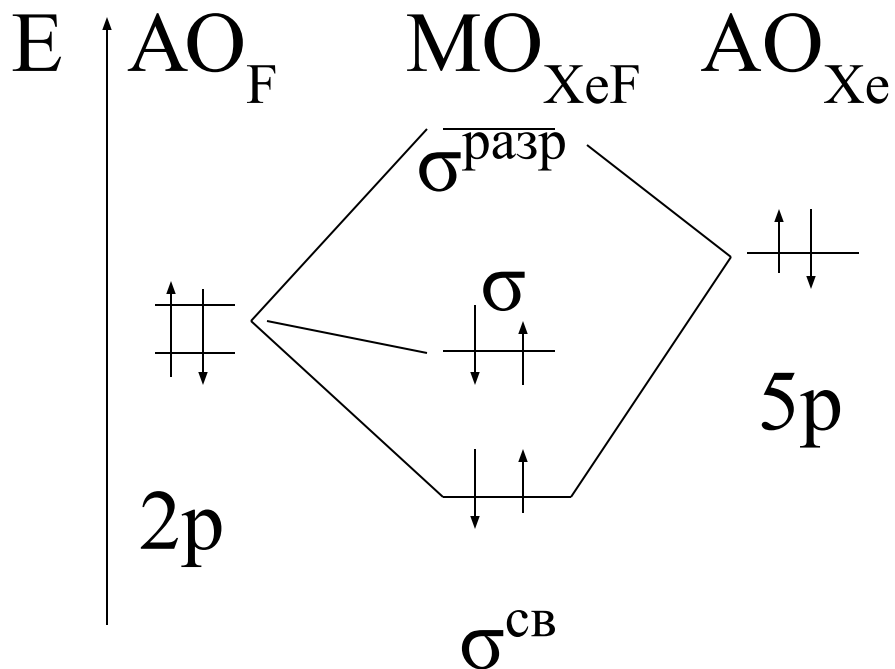


Первая протекает при высоких  $T$  ( $\Delta S > 0$ ) вторая – при более низких  $T$  ( $\Delta S < 0$ ).

Фтор окисляет некоторые так называемые инертные газы: (при нормальном P)



- **Непосредственно фтор не взаимодействует лишь с гелием, неоном и аргоном.**



В линейной молекуле  $\text{XeF}_2$  за счет одной  $5p$ -орбитали атома ксенона и двух  $2p$ -орбиталей атомов фтора образуются трехцентровые молекулярные орбитали – связывающая, несвязывающая, разрыхляющая. На три молекулярные орбитали приходится четыре электрона. В молекуле  $\text{XeF}_2$  происходит частичный перенос заряда от атома Xe к атому F и эффективный заряд последнего оказывается отрицательным ( $\delta_{\text{F}} \approx -0,5$ ). HV – гипервалентные (электронноизбыточные) связи.

В соответствии с закономерным изменением характера элементов по периодам и группам периодической системы закономерно изменяются и свойства фторидов, например:

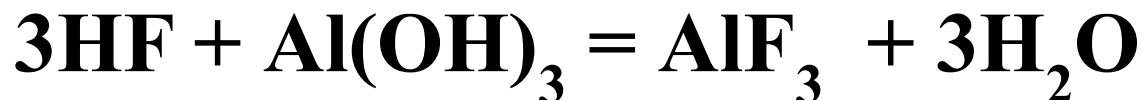
### Химическая природа

- $\text{NaF}$ ,  $\text{MgF}_2$                       **основная**
- $\text{AlF}_3$                                       **амфотерная**
- $\text{AlF}_6^{3-}$
- **$\text{SiF}_4$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $(\text{ClF}_5)$                       **кислотная****
- **$\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SF}_6^0$ ,  $(\text{ClF}_6^-)$**

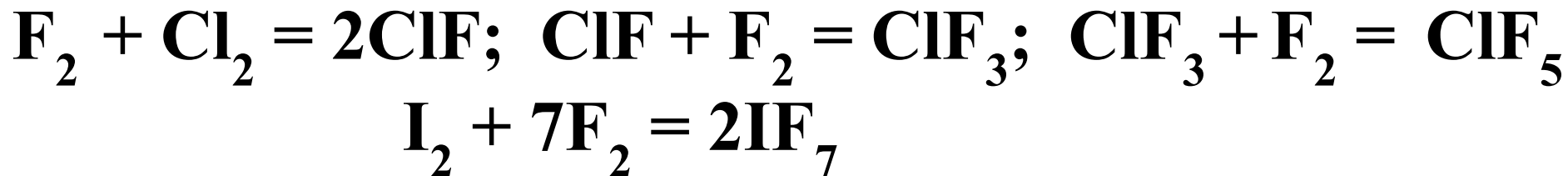
Известно много прочных комплексов ( $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ,  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  и др.).  $\text{WF}_6 > \text{ReF}_6 > \text{OsF}_6 > \text{IrF}_6 > \text{PtF}_6$

- Ионные фториды кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Координационное число иона фтора 6 (NaF) или 4 (CaF<sub>2</sub>).
- Ковалентные фториды газы или жидкости.
- Промежуточное положение между ионными и ковалентными фторидами занимают фториды с высокой степенью полярности связи, которые можно назвать ионно-ковалентными соединениями.
- К последним, например, можно отнести кристаллические ZnF<sub>2</sub>, MnF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub>, в которых эффективные заряды электроположительных атомов составляют 1,56; 1,63; 1,46; 1,40 соответственно.

- Многие фториды металлов в низких степенях окисления получают действием раствора HF на оксиды, гидроксиды, карбонаты и пр., например:



- Фториды неметаллов и металлов в высоких степенях окисления получают фторированием простых веществ или низших фторидов, например:



***Стабильность фторидов возрастает с увеличением положительной степени окисления галогенов.***

Согласно методу МО, трифториды характеризуются неравноценными связями Г-Ф: одной трехцентровой Ф-Г-Ф и одной двухцентровой Г-Ф.

(2- трехцентровых и 1-двухцентровых связей соответственно у пентафторида.)

- По химической природе **ионные фториды** являются **основными соединениями**, а **ковалентные фториды** — **кислотными**.

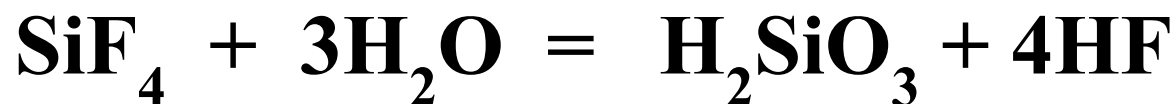
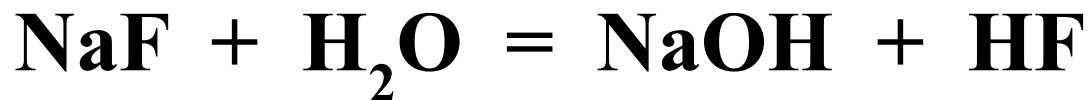
Так в реакции



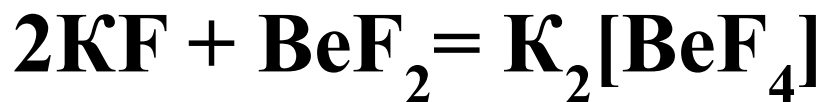
основный                      кислотный                      гексафторосиликат натрия

ионный NaF выступает в качестве донора, а ковалентный SiF<sub>4</sub> — в качестве акцептора электронных пар, носителем которых является фторид-ион F<sup>-</sup>.

- *Основные фториды при гидролизе создают щелочную среду, а кислотные фториды — кислотную*



- *Амфотерные фториды взаимодействуют как с основными, так и с кислотными фторидами. В последнем случае образуются смешанные фториды, например:*



- (BeF<sub>2</sub> как кислотное соединение)



- (BeF<sub>2</sub> как основное соединение)



- В неводных растворах  $\text{PF}_5$  взаимодействует с основными фторидами



- С жидким  $\text{HF}$  образует

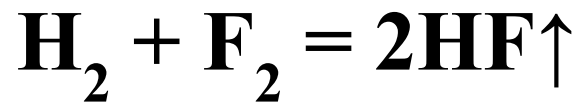
$\text{HF} + \text{PF}_5 = \text{HPF}_6$  – гексафторофосфорная кислота (водный раствор – очень сильная кислота)

- Комплексные фториды весьма разнообразны. Координационное число по фтору для элементов 2-го периода равно 4, для элементов других периодов типичное координационное число 6. Кроме того, встречаются комплексные фториды, в которых координационное число комплексообразователя равно 7, 8 и 9, например:

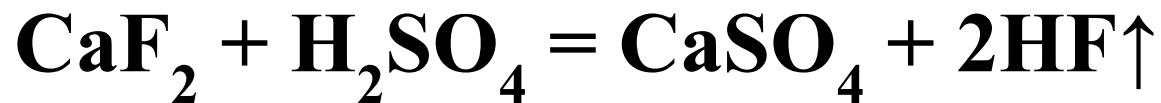


- Эти же примеры показывают, что во фторокомплексах стабилизируется высшая степень окисления центральных атомов.
- Производные фторокомплексов представляют собой преимущественно ионные соединения либо относятся к смешанным (*полимерным*) фторидам (например,  $\text{BeSiF}_6$ ).
- Соединения с водородом типа  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  в свободном состоянии неустойчивы. Их водные растворы — очень сильные кислоты (типа  $\text{HClO}_4$ ).

- Фтор *со взрывом* взаимодействует с водородом даже при низких температурах и (в отличие от хлора) в темноте с образованием фтористого водорода



Обычно фтористый водород получают при нагревании действием серной кислоты на флюорит:



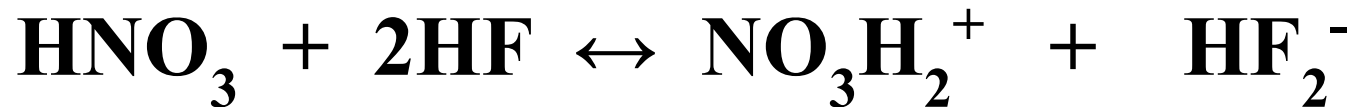
- Молекула фторида водорода  $\text{HF}$  сильно полярна и имеет большую склонность к ассоциации за счет водородных связей в зигзагообразные цепи. Поэтому фторид водорода в обычных условиях — *бесцветная жидкость* ( $T_{\text{пл.}} -83\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип.}} 19,5\text{ }^\circ\text{C}$ ) с резким запахом, сильно дымящая на воздухе. Даже в состоянии газа фторид водорода состоит из смеси полимеров  $\text{H}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_3\text{F}_3$ ,  $\text{H}_4\text{F}_4$ ,  $\text{H}_5\text{F}_5$ ,  $\text{H}_6\text{F}_6$ . Простые молекулы  $\text{HF}$  существуют лишь при температурах выше  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Вследствие высокой прочности связи (энергия диссоциации  $565\text{ кДж/моль}$ ) термический распад  $\text{HF}$  на атомы становится заметным выше  $3500\text{ }^\circ\text{C}$ .

- Собственная ионизация жидкого HF незначительна ( $K = 2,07 \cdot 10^{-11}$ ). Она происходит путем перехода протона (или соответственно иона фтора) от одной молекулы к другой, сопровождающегося превращением водородной связи из межмолекулярной в межатомную и в ковалентную. При этом образуются сольватированные *фтороний-ион*  $\text{FH}_2^+$  и *фторогидрогенат-ион*  $\text{HF}_2^-$  по схеме
 
$$\text{H—F} \cdots \text{H—F} \cdots \text{H—F} \leftrightarrow [\text{H—F—H}]^+ + [\text{F—H—F}]^-$$

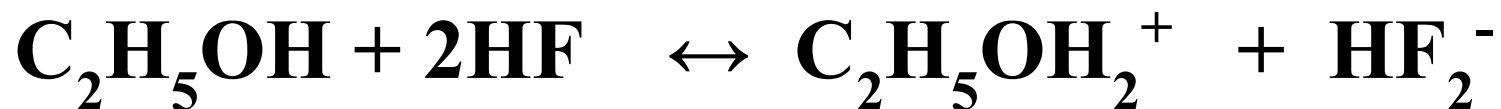
- **Жидкий фторид водорода** - **сильный ионизирующий растворитель**. В нем *хорошо растворяются* вода, фториды, сульфаты и нитраты *s*-элементов I группы, несколько хуже аналогичные соединения *s*-элементов II группы. При этом *растворенные вещества, отнимая от молекул HF протоны, увеличивают концентрацию отрицательных ионов ( $\text{HF}_2^-$ ), т. е. ведут себя как основания*. Например:



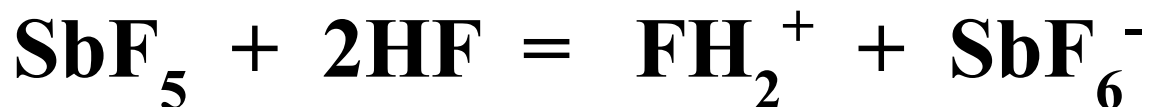
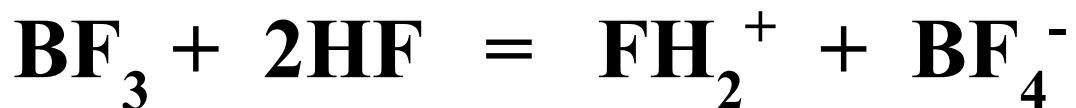
- Даже  $\text{HNO}_3$  в этих условиях ведет себя как основание:



- индифферентный в воде этиловый спирт в жидком фториде водорода оказывается таким же сильным основанием, как  $\text{KOH}$  в воде:



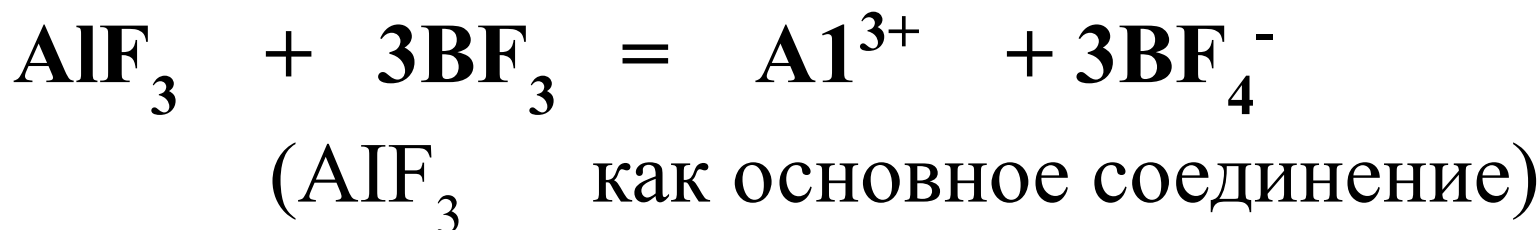
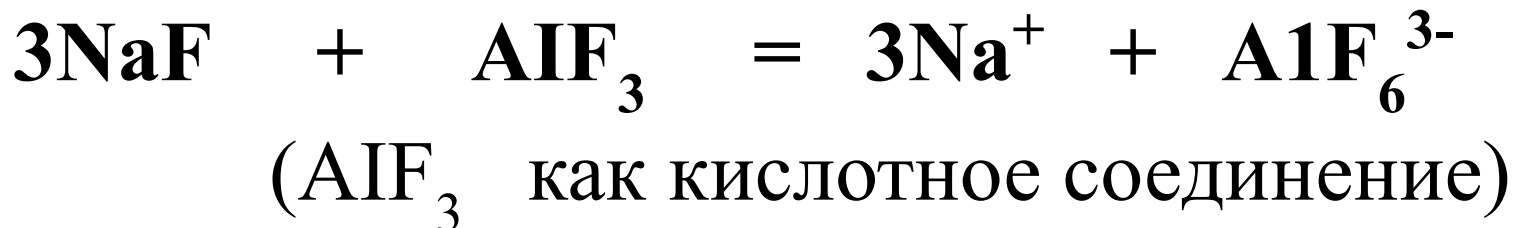
- В жидком HF ведут себя как кислоты вещества — акцепторы фторид-ионов, например  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ :



- При растворении **кислот** увеличивается концентрация положительных фтороний-ионов  **$\text{FH}_2^+$** .

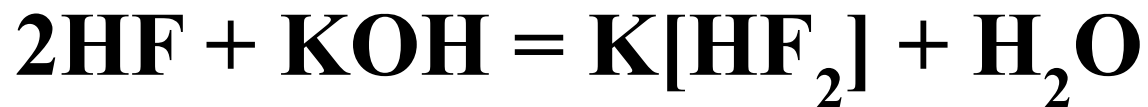


- Амфотерными соединениями в жидком HF являются, например, фториды алюминия и хрома (III):



- **HF неограниченно** растворяется в воде. HF ионизируется с образованием ионов  $\text{OH}_3^+$  и  $\text{F}^-$ .
- Последние взаимодействуя с HF, образуют фторогидрогенат-ионы:  $2\text{HF} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}_3^+ + \text{HF}_2^-$ .
- Раствор HF (плавиковая кислота) (фтороводородная = фтористоводородная) является кислотой средней силы ( $K=6,2 \cdot 10^{-4}$ ). В растворе содержатся также комплексные ионы  $\text{H}_2\text{F}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{F}_4^-$ ,  $\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-$ . Поэтому при нейтрализации растворов плавиковой кислоты образуются не фториды, а фторогидрогенаты типа  $\text{K}[\text{HF}_2]$ .

- При нейтрализации HF образуются фторогидрогенаты



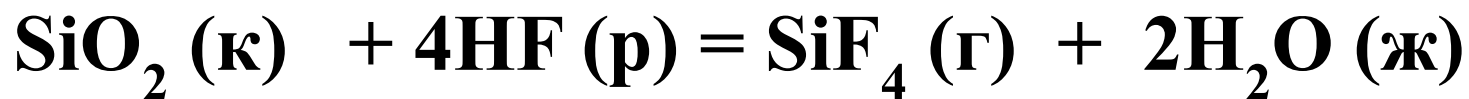
$T_{\text{пл}}$  соответственно 239, 62, 66, 72 °C

- Эти соединения, как правило, хорошо кристаллизуются и плавятся без разложения. Полимерные гидрогенат-ионы имеют зигзагообразную форму. Они образованы за счет водородной связи.

- Термическое разложение фторогидрогенатов используется для получения чистого HF и фторида металла:



- Характерная особенность **плавиковой кислоты** (*фтористоводородной* = *фтороводородной*) ее способность взаимодействовать с диоксидом кремния:

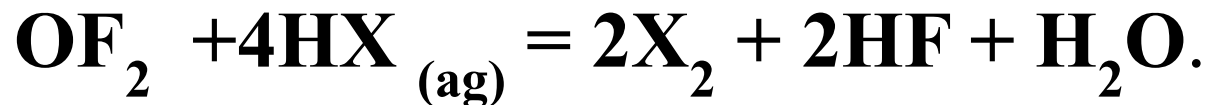


- Поэтому ее обычно **хранят** в сосудах из свинца, каучука, **полиэтилена** или парафина, а не в стеклянной посуде. Она токсична, при попадании на кожу вызывает плохо заживающие болезненные язвы.
- **Плавиковая кислота** применяется для травления стекла, удаления песка с металлического литья, получения фторидов и т. д. Фторид водорода в основном используется в органическом синтезе.

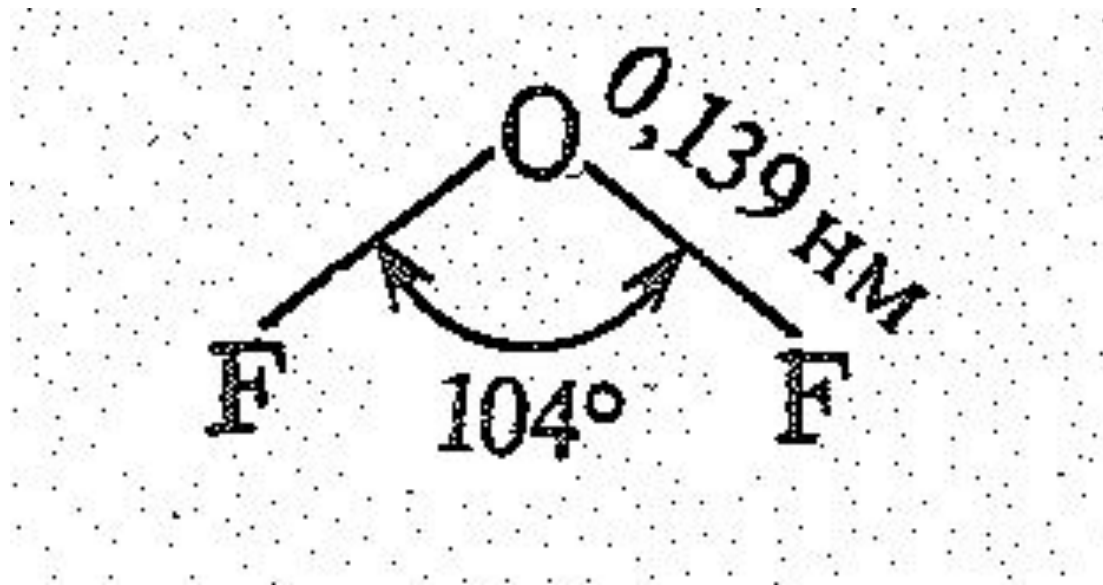
- В соединениях со фтором у кислорода проявляется электроположительная поляризация атомов.
- Простейший представитель такого рода соединений — *дифторид* кислорода  $\text{OF}_2$ : его получают при *быстром* пропускании фтора через *охлажденный* 2%-ный раствор щелочи:



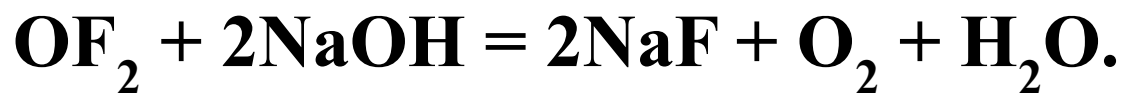
$\text{OF}_2$  в воде *малорастворим* и с ней не взаимодействует. Он смешивается (не реагируя) с  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  или  $\text{CO}$ . При пропускании через такую смесь искры происходит сильный взрыв. Смеси  $\text{OF}_2$  с  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$  взрываются при комнатной температуре.  $\text{OF}_2$  выделяет остальные галогениды из их кислот и солей:



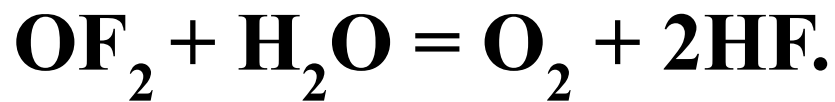
- Молекула  $\text{OF}_2$  имеет угловую форму. Дифторид кислорода **ядовитый газ бледно-желтого цвета**, термически устойчив до 200—250 °С, сильный окислитель, эффективный фторирующий агент.



$\text{OF}_2$  довольно легко гидролизуется основаниями, водой – гораздо медленнее:



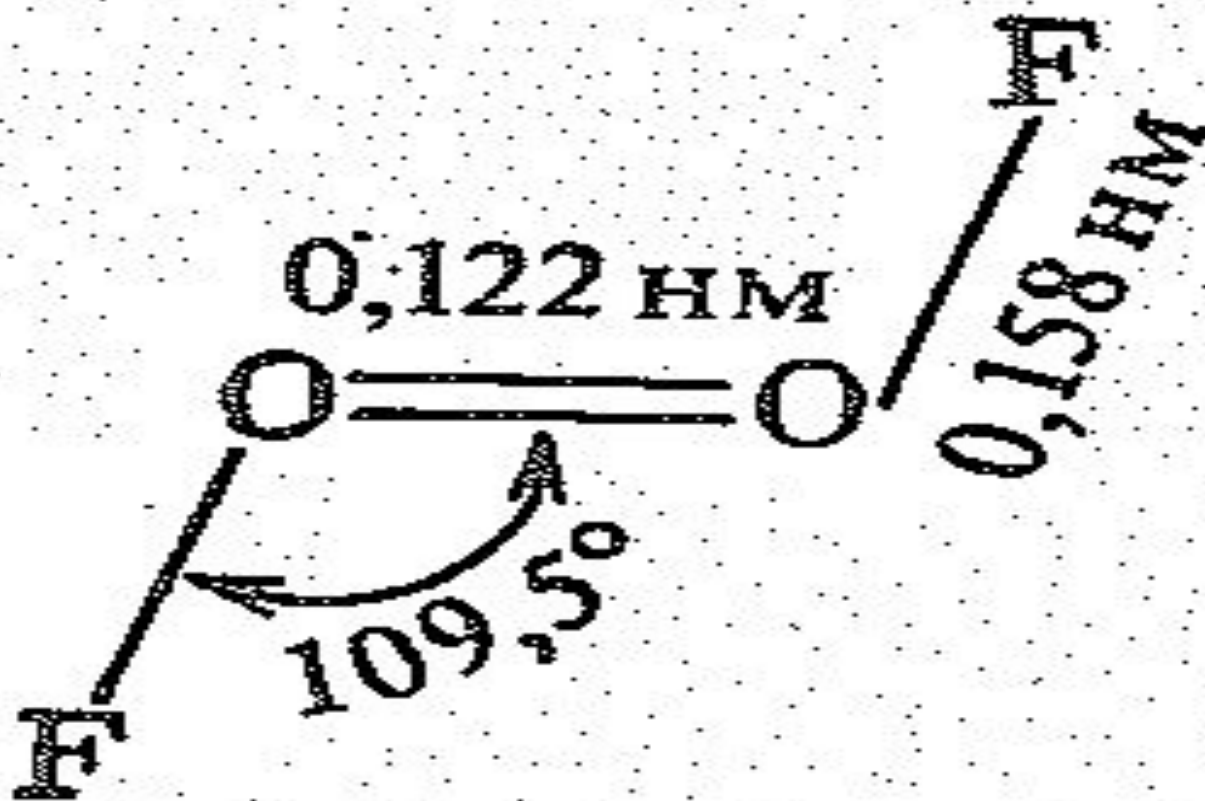
Но с горячим паром происходит взрыв:

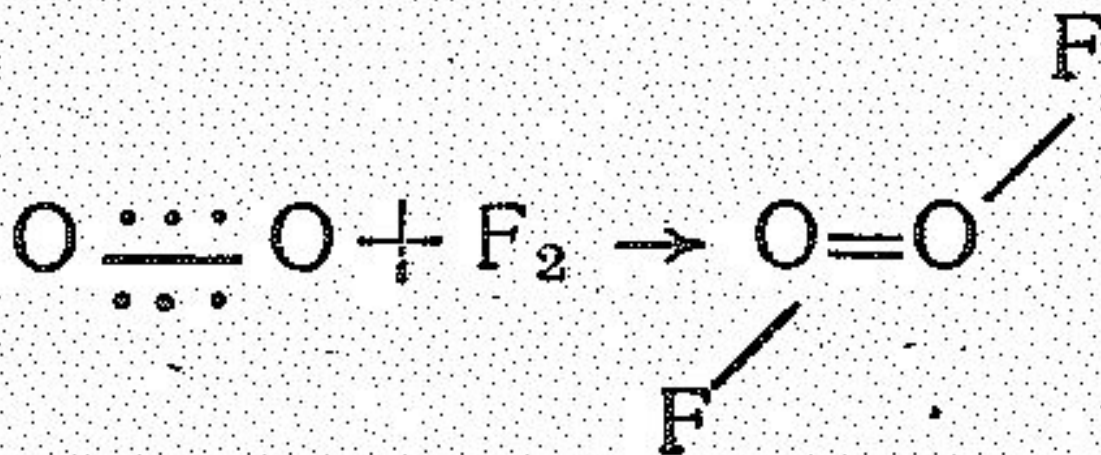


- Молекула  $\text{O}_2\text{F}_2$  образуется (в виде **красной летучей жидкости**) в результате непосредственного взаимодействия простых веществ в электрическом разряде или под действием ионизирующих излучений при температуре жидкого воздуха ( $-190^\circ\text{C}$ ). (Разлагается при  $-57^\circ\text{C}$ ). **Оранжево-желтый газ** при н.у. **Диамагнитна** (все электроны спарены). В диоксидифториде  $\text{O}_2\text{F}_2$  радикал  $\text{O}_2^{2+}$  ковалентно связан с атомами фтора.



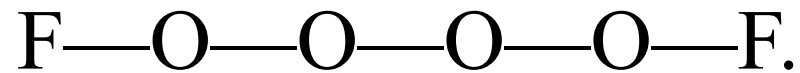
- Длина связи О-О в  $O_2F_2$  значительно короче связи О-О в  $H_2O_2$  и приблизительно такая же, как в  $O_2$ , а длины связей О-Ф значительно длиннее, чем в  $OF_2$ . Т.е. связь О-О в  $O_2F_2$  близка к двойной, а связи О-Ф слабее ( $158\text{пм} > 139\text{пм}$ ), чем обычные простые связи О-Ф.





Соединение крайне неустойчиво, что определяется низкой энергией разрыва связи OF (75 кДж/моль).

- Получены также *полиоксидифториды* типа  $O_4F_2$ ,  $O_5F_2$  и  $O_6F_2$ , существующие лишь при низкой температуре ( $-190\text{ }^\circ\text{C}$ ). Предполагают, что их молекулы имеют цепное строение, например



- Термическая устойчивость полиоксидифторидов уменьшается с увеличением числа атомов в молекуле  $O_nF_2$  ( $n = 2 - 6$ ).