Т 2. Элементы группы VIIA

ФТОР

Фтор «**F**» в невозбужденном состоянии имеет электронную конфигурацию: $\mathbf{1}s^2\mathbf{2}s^2\mathbf{2}p^5$**.**

Наличием одного непарного 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 **CaF_2** — *плавиковый шпат* (***флюорит***), **Na_3A1F_6** — ***криолит*** и **$Ca_5(PO_4)_3F$**— ***фторапатит***. Фтористые соединения содержатся в организме человека (в основном в зубах и костях). В природе встречается только **один изотоп** **^{19}F**. Искусственно получены малоустойчивые изотопы (с массовыми числами от 16 до 21).

- **Простое вещество**. Подобно водороду фтор образует двухатомные молекулы $\mathbf{F_2}$, 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 °C**) и кипения (**—187 ºC**).
- 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 **HF – KF** или **фторогидрогенаты калия** (например **$K[HF_2]$** - дифторогидрогенат калия).
- **Фтор и его соединения сильно ядовиты** (исключение составляют **CF_4**, **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 $\mathbf{NiF_2}$.
- 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 $^{235}UF_6$ и $^{238}UF_6$) диффузионным методом. 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 хладоагентов 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 π-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:

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2;$$

$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2 \quad (O_3, OF_2).$$

- В этих реакциях в качестве *одного из* продуктов горения образуется кислород (!), т. е ***фтор как окислитель сильнее кислорода.***
- *Pt сгорает во фторе* $Pt + F_2 = PtF_6$ ($T_{пл.} = 61$, $T_{кип.} = 69$ °C) 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 °С):

$$S + 3F_2 = SF_{6\,(г)}, \quad \Delta H^o_{298} = -1207 \text{ кДж/моль};$$

$$2P + 3F_2 = 2PF_{3\,(ж)}, \quad \Delta H^o_{298} = -311{,}7 \text{ кДж/моль};$$

$$2P + 5F_2 = 2PF_{5\,(кр)}, \quad \Delta H^o_{298} = -3186 \text{ кДж/моль}.$$

Реакции с фтором водородсодержащих веществ (H_2O, H_2, NH_3, B_2H_6, SiH_4, AlH_3 и др.) сопровождается образованием HF.

$$2NH_3(г) + 3F_2(г) = 6HF(г) + N_2(г); \quad \Delta G^o = —1604 \text{ кДж/моль}$$

$$2NH_3(г) + 6F_2(г) = 6HF(г) + 2NF_3(г); \quad \Delta G^o = —1772 \text{ кДж/моль}$$

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

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

$\mathbf{Xe + 2F_2 = XeF_4}$(к), $\Delta H^o_{298} = -252$ кДж/моль;

$\mathbf{Xe + 3F_2 = XeF_6}$(к) (при повышенном Р = 6МПа)

$\mathbf{Xe + F_2 = XeF_2}$(к) (электр. разр., УФ-излучение)

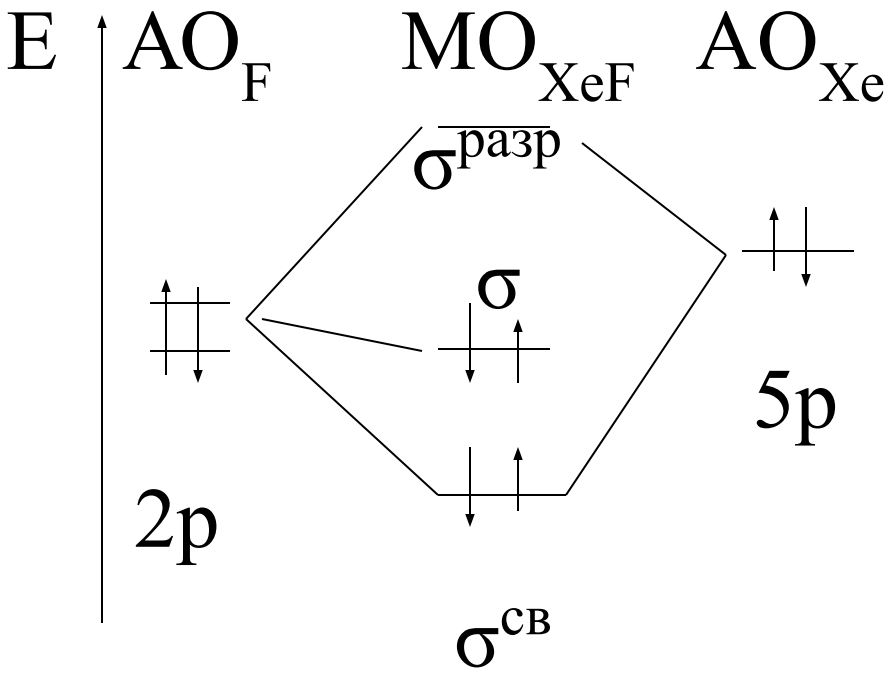
$\mathbf{2XeF_2 = Xe + XeF_4}$; $\mathbf{3XeF_4 = Xe + 2XeF_6}$.

$\mathbf{XeF_6 + H_2O = XeOF_4}$(ж) $\mathbf{+ 2HF}$;

$\mathbf{XeOF_4 + 2H_2O = XeO_3}$(т) $\mathbf{+ 4HF}$

$\mathbf{Xe + PtF_6 = Xe^+[PtF_6]^-}$.

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



В линейной молекуле XeF_2 за счет одной 5p-орбитали атома ксенона и двух 2p-ориталей атомов фтора **образуются трехцентровые молекулярные орбитали – связывающая, несвязывающая, разрыхляющая**. На три молекулярные орбитали приходится четыре электрона. В молекуле XeF_2 присходит частичный перенос заряда от атома Xe к атому F и эффективный заряд последнего оказывается отрицательным ($\delta_F \approx -0,5$). HV – гипервалентные (электроноизбыточные) связи.

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

Химическая природа

- NaF, MgF_2 основная
- AlF_3 амфотерная
- AlF_6^{3-}
- SiF_4, PF_5, SF_6, (ClF_5) кислотная
- SiF_6^{2-}, PF_6^{-}, SF_6^{0}, (ClF_6^{-})

Известно много прочных комплексов ($[BF_4]^-$, $[BeF_4]^{2-}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$ и др.). $WF_6 > ReF_6 > OsF_6 > IrF_6 > PtF_6$

- Ионные фториды кристаллические вещества с высокой температурой плавления. **К**оординационное **ч**исло иона фтора **6** (NaF) или **4** (CaF_2).
- 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_2, MnF_2, CoF_2, NiF_2, 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:

$$3HF + Al(OH)_3 = AlF_3 + 3H_2O$$

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

$$F_2 + Cl_2 = 2ClF; \quad ClF + F_2 = ClF_3; \quad ClF_3 + F_2 = ClF_5$$

$$I_2 + 7F_2 = 2IF_7$$

Стабильность фторидов возрастает с увеличением положительной степени окисления галогенов.

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

(2- трехцентровых и 1-двухцентровых связей соответственно у **пентафторид**а.)

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

$$\mathbf{2NaF + SiF_4 = Na_2[SiF_6]}$$

основный кислотный гексафторосиликат натрия

ионный NaF выступает в качестве донора, а ковалентный SiF_4 — в качестве акцептора электронных пар, носителем которых является фторид-ион F^-.

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

$$NaF + H_2O = NaOH + HF$$

$$SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HF$$

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

$$2KF + BeF_2 = K_2[BeF_4]$$

- (BeF_2 как кислотное соединение)

$$BeF_2 + SiF_4 = Be[SiF_6]$$

- (BeF_2 как основное соединение)

- В неводных растворах **PF_5** взаимодействует с основными фторидами

  $KF + PF_5 = KPF_6$
- С жидким HF образует

  $HF + PF_5 = HPF_6$ – гексафторофосфорная кислота (водный раствор – очень сильная кислота)

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

$$K_2[BeF_4] \quad K_3[A1F_6] \quad K_2[NbF_7] \quad K_2[ReF_9]$$

- Эти же примеры показывают, что во фторокомплексах стабилизируется. высшая степень окисления центральных атомов.
- Производные фторокомплексов представляют собой преимущественно ионые соединения либо относятся к смешанным (*полимерным*) фторидам (например, $BeSiF_6$).
- Соединения с водородом типа $\mathbf{HBF_4}$, $\mathbf{HPF_6}$, $\mathbf{H_2SiF_6}$ в свободном состоянии неустойчивы. **Их водные растворы — очень сильные кислоты (типа $\mathbf{HClO_4}$).**

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

$$\mathbf{H_2 + F_2 = 2HF\uparrow}$$

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

$$\mathbf{CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF\uparrow}$$

- Молекула фторида водорода **HF** сильно полярна и имеет большую склонность к ассоциации за счет **водородных связей в зигзагообразные цепи**. Поэтому фторид водорода в обычных условиях — ***бесцветная жидкость*** ($T_{пл.}$ -83 °C, $T_{кип.}$ **19,5** °C) с резким запахом, сильно дымящая на воздухе. Даже в состоянии газа фторид водорода состоит из смеси полимеров $\mathbf{H_2F_2}$, $\mathbf{H_3F_3}$, $\mathbf{H_4F_4}$, $\mathbf{H_5F_5}$, $\mathbf{H_6F_6}$. Простые молекулы **HF** существуют лишь при температурах **выше 90 ° C**. Вследствие высокой прочности связи (энергия диссоциации 565 кДж/моль) термический распад HF на атомы становится заметным выше 3500 °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** $\mathbf{FH_2^+}$ и ***фторогидрогенат*-ион** $\mathbf{HF_2^-}$ по схеме

$$\mathbf{H—F \cdot\cdot\cdot H—F \cdot\cdot\cdot H—F \leftrightarrow [H—F—H]^+ + [F—H—F]^-}$$

- **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 (*HF_2^-*), т. е. ведут себя как* ***основания***. Например:

$$\mathbf{KNO_3 + 2HF \leftrightarrow K^+ + HNO_3 + HF_2^-}$$

- Даже HNO_3 в этих условиях ведет себя как основание:

$$\mathbf{HNO_3 + 2HF \leftrightarrow NO_3H_2^+ + HF_2^-}$$

- индифферентный в воде этиловый спирт в жидком фториде водорода оказывается таким же сильным основанием, как КОН в воде:

$$\mathbf{C_2H_5OH + 2HF \leftrightarrow C_2H_5OH_2^+ + HF_2^-}$$

- В жидком HF *ведут себя как кислоты вещества — акцепторы фторид-ионов*, например BF_3, SbF_5:

$$\mathbf{BF_3 + 2HF = FH_2^+ + BF_4^-}$$

$$\mathbf{SbF_5 + 2HF = FH_2^+ + SbF_6^-}$$

- ***При растворении кислот увеличивается концентрация положительных фтороний-ионов*** $\boldsymbol{FH_2^+}$.

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

$$3NaF + AlF_3 = 3Na^+ + A1F_6^{3-}$$

(AlF_3 как кислотное соединение)

$$AlF_3 + 3BF_3 = A1^{3+} + 3BF_4^-$$

(AlF_3 как основное соединение)

- **HF неограниченно растворяется в воде**. **HF** ионизируется с образованием ионов $\mathbf{OH_3^+}$ и $\mathbf{F^-}$.
- Последние взаимодействуя с HF, образуют фторогидрогенат-ионы: $2HF + H_2O = OH_3^+ + HF_2^-$.
- Раствор **HF** (**плавиковая кислота**) (фтороводородная = фтористоводородная) является **кислотой средней силы** ($K=6{,}2 \cdot 10^{-4}$). В растворе содержатся также комплексные ионы $H_2F_3^-$, $H_3F_4^-$, $H_nF_{n+1}^-$. Поэтому при нейтрализации растворов плавиковой кислоты образуются не фториды, а **фторогидрогенаты типа $K[HF_2]$.**

- При нейтрализации HF образуются фторогидрогенаты

$$2HF + KOH = K[HF_2] + H_2O$$

KHF_2, KH_2F_3, KH_3F_4, KH_4F_5

$T_{пл}$ соответственно 239, 62, 66, 72 ^oC

- 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:

$$\mathbf{KHF_2 = KF + HF}$$

$$\mathbf{K\,[H_nF_{n+1}] = K\,[H_{n-1}F_n] + HF}$$

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

$$\mathbf{SiO_2\ (к) + 4HF\ (р) = SiF_4\ (г) + 2H_2O\ (ж)}$$

$$\mathbf{SiF_4\ (г) + 2HF\ (р) = H_2SiF_6\ (р)}$$

- 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.

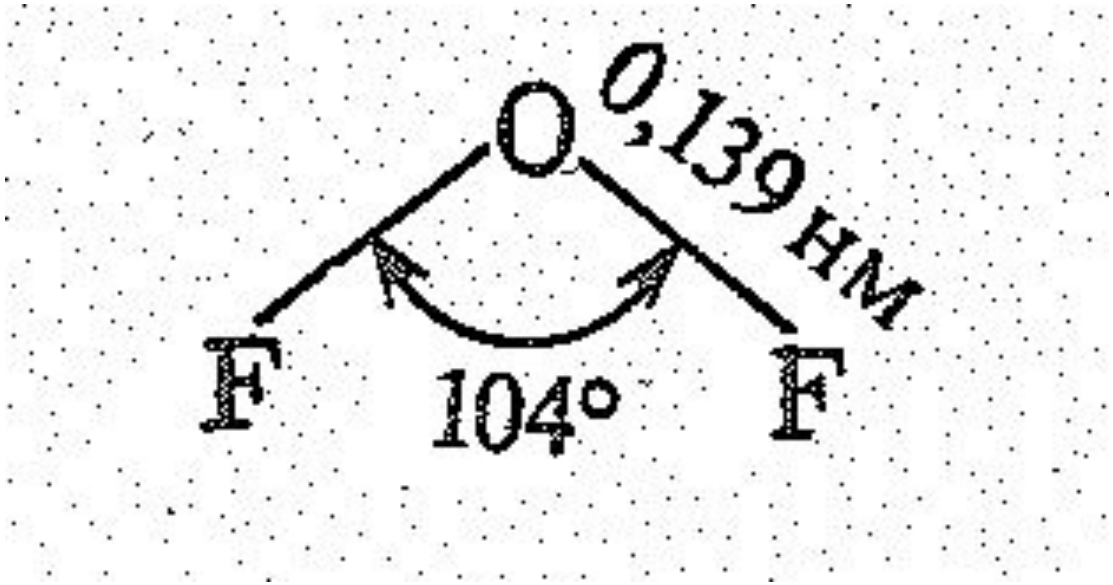
- **В соединениях со фтором у кислорода проявляется электроположительная поляризация атомов**.
- Простейший представитель такого рода соединений — *дифторид* кислорода OF_2: его получают при *быстром* пропускании фтора через *охлажденный* 2%-ный *раствор щелочи*:

$$\mathbf{2F_2 + 2NaOH = OF_2 + 2NaF + H_2O.}$$

OF_2 в воде *малорастворим* и с ней не взаимодействует. Он смешивается (не реагируя) с H_2, CH_4 или CO. При пропускании через такую смесь искры происходит сильный взрыв. Смеси OF_2 с Cl_2, Br_2 и I_2 взрываются при комнатной температуре. OF_2 выделяет остальные галогениды из их кислот и солей:

$$\mathbf{OF_2 + 4HX_{(ag)} = 2X_2 + 2HF + H_2O}.$$

- Молекула **OF_2** имеет угловую форму. Дифторид кислорода **ядовитый газ бледно-желтого цвета**, термически устойчив до 200—250 °С, сильный окислитель, эффективный фторирующий агент.



OF_2 довольно легко гидролизуется основаниями, водой – гораздо медленнее:

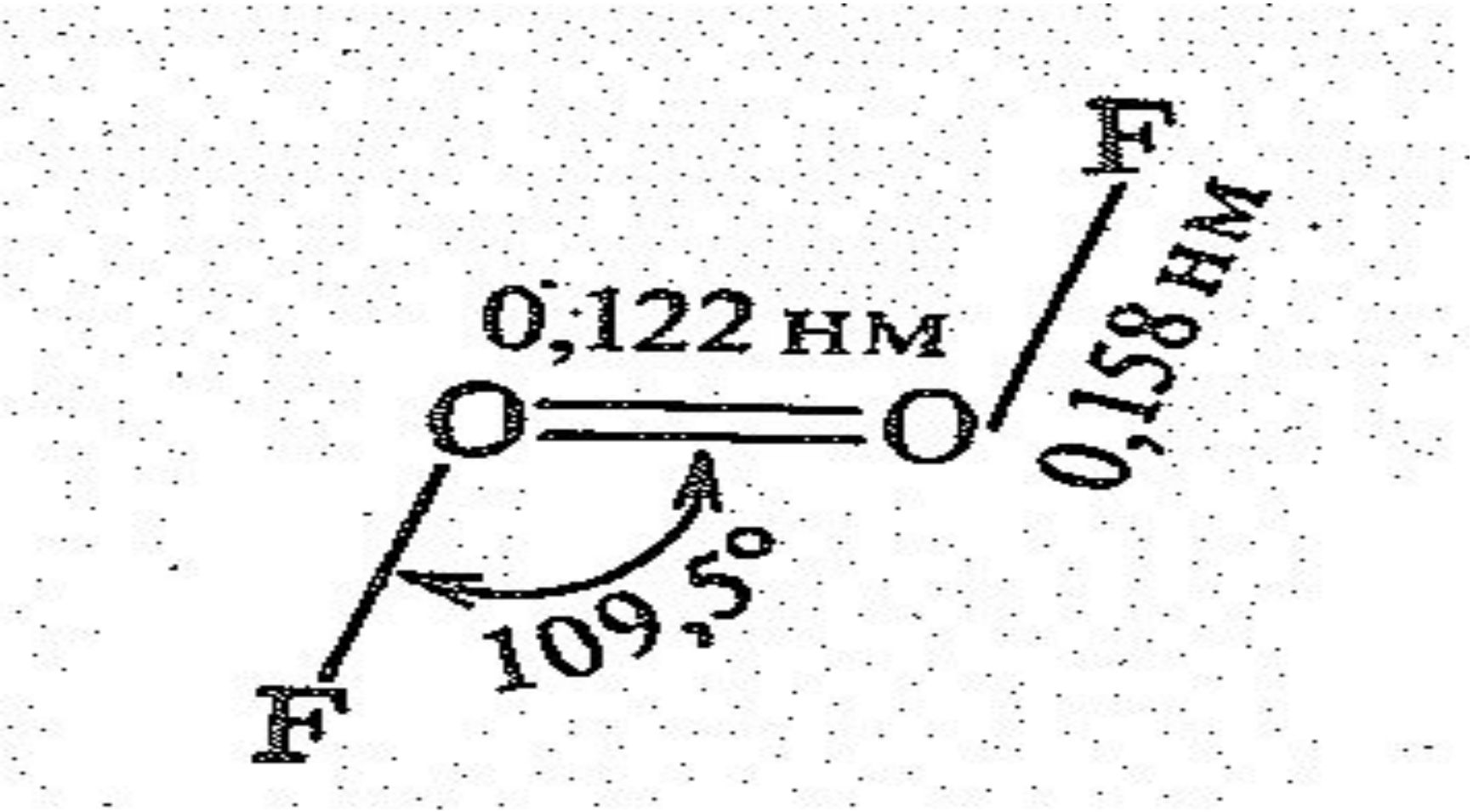
$$\mathbf{OF_2 + 2NaOH = 2NaF + O_2 + H_2O.}$$

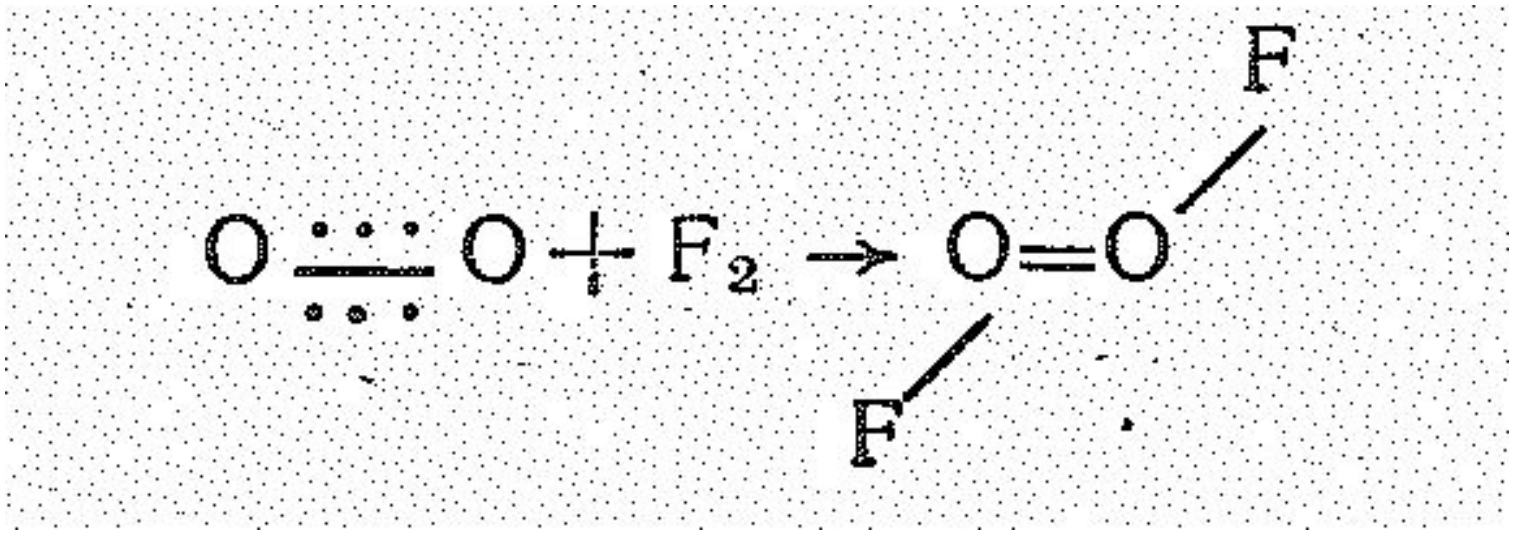
Но с горячим паром происходит взрыв:

$$\mathbf{OF_2 + H_2O = O_2 + 2HF.}$$

- Молекула **O_2F_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 °С). (Разлагается при – 57 °С). **Оранжево-желтый газ** при н.у. **Диамагнитна** **(все электроны спарены).** В *диоксидифториде* **O_2F_2** радикал O_2^{2+} ковалентно связан с атомами фтора.

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





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 °С). Предполагают, что их молекулы имеют цепное строение, например

$$F—O—O—O—O—F.$$

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