

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 CaF_2 — *плавиковый шпат (флюорит)*, Na_3AlF_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}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.

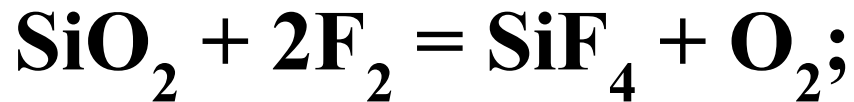
- Молекула фтора F_2 имеет относительно небольшую массу и достаточно подвижна, поэтому фтор в обычных условиях — газ (*светло-желтого цвета*), обладает низкой температурой плавления ($-223\text{ }^\circ\text{C}$) и кипения ($-187\text{ }^\circ\text{C}$).
- Из-за высокой окислительной активности фтора 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 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 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. 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.

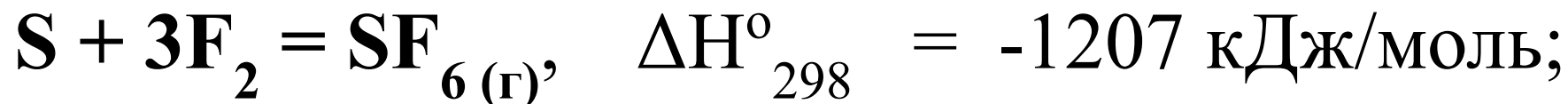
- **Фтор исключительно активен химически, он — сильнейший окислитель.** Высокая химическая активность фтора объясняется тем, что его молекула имеет низкую энергию диссоциации (159 кДж/моль), в то время как химическая связь в большинстве соединений фтора отличается большой прочностью (порядка 200—600 кДж/моль). (Энергия связи $E_{(H-F)} = 566$, $E_{(Si-F)} = 582$ кДж/моль). Кроме того, энергия активации реакций с участием атомов фтора низка (≤ 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:



- 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 ($-190\text{ }^{\circ}\text{C}$):

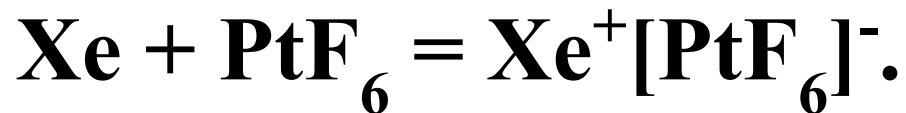
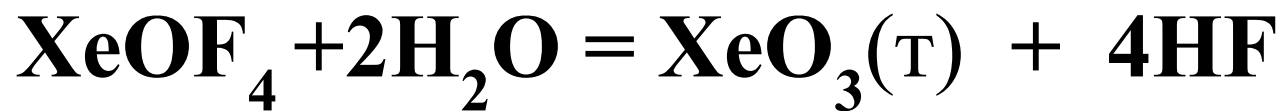


Реакции с фтором водородсодержащих веществ (H_2O , H_2 , NH_3 , B_2H_6 , SiH_4 , AlH_3 и др.) сопровождается образованием HF .

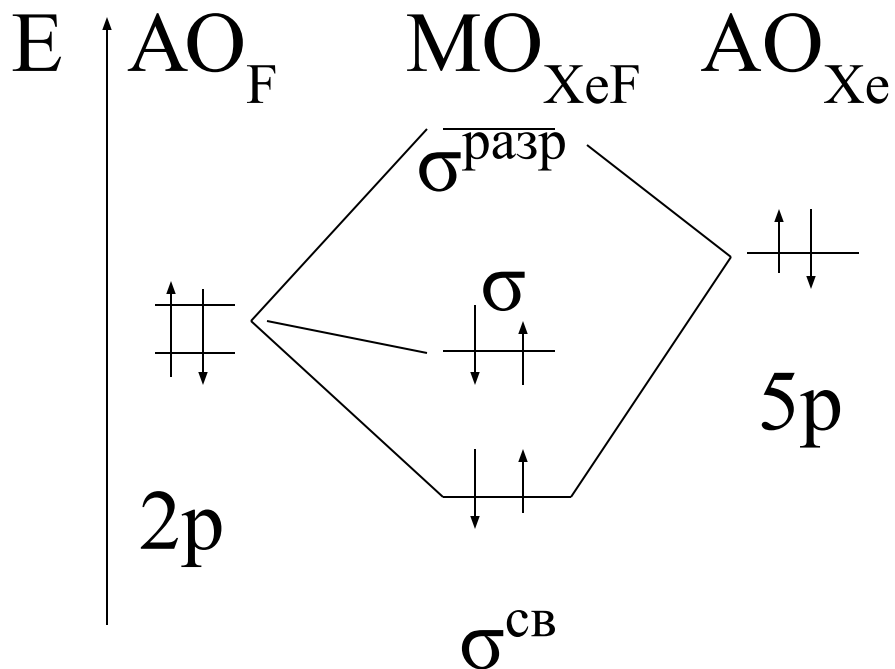


Первая протекает при высоких T ($\Delta S > 0$) вторая – при более низких T ($\Delta S < 0$).

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



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



В линейной молекуле 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 XeF_2 происходит частичный перенос заряда от атома Xe к атому F и эффективный заряд последнего оказывается отрицательным ($\delta_{\text{F}} \approx -0,5$). NV – гипервалентные (электронноизбыточные) связи.

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

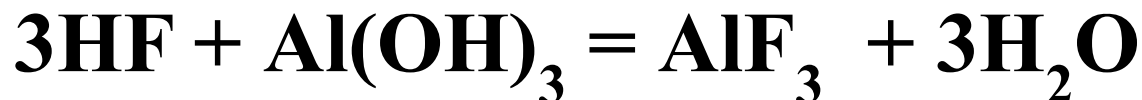
Химическая природа

- 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^-)**

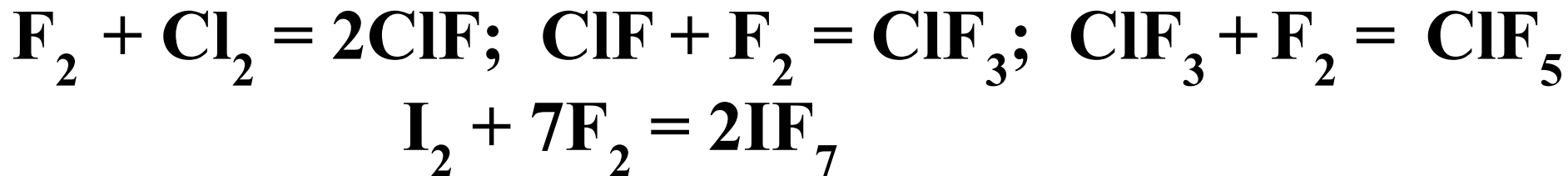
Известно много прочных комплексов ($[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и др.). $\text{WF}_6 > \text{ReF}_6 > \text{OsF}_6 > \text{IrF}_6 > \text{PtF}_6$

- Ионные фториды кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Координационное число иона фтора 6 (NaF) или 4 (CaF₂).
- 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 ZnF₂, MnF₂, CoF₂, NiF₂, 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**.

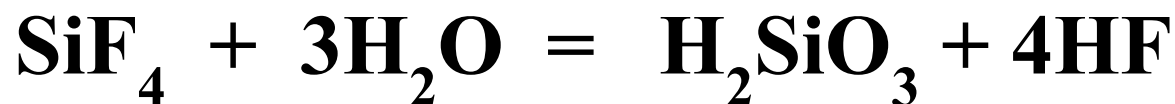
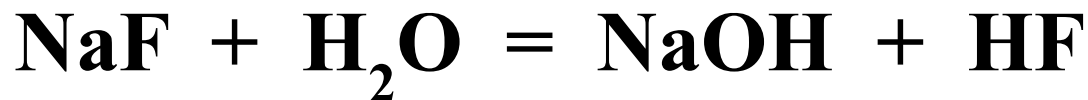
Так в реакции



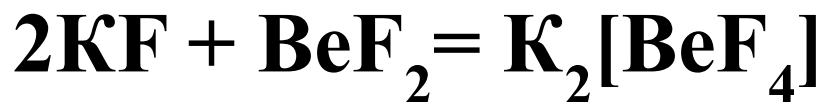
основный кислотный гексафторосиликат натрия

ионный NaF выступает в качестве донора, а ковалентный SiF₄ — в качестве акцептора электронных пар, носителем которых является фторид-ион F⁻.

- *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:*



- (BeF₂ как кислотное соединение)



- (BeF₂ как основное соединение)

- В неводных растворах PF_5 взаимодействует с основными фторидами



- С жидким HF образует

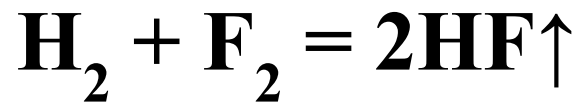
$\text{HF} + \text{PF}_5 = \text{HPF}_6$ – гексафторофосфорная кислота (водный раствор – очень сильная кислота)

- 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:

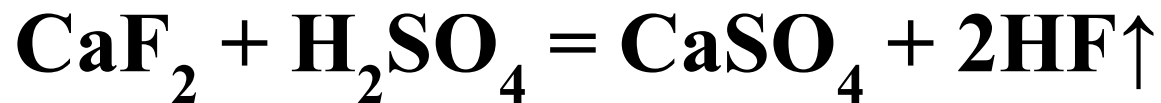


- Эти же примеры показывают, что во фторокомплексах стабилизируется высшая степень окисления центральных атомов.
- Производные фторокомплексов представляют собой преимущественно ионные соединения либо относятся к смешанным (*полимерным*) фторидам (например, BeSiF_6).
- Соединения с водородом типа HBF_4 , HPF_6 , H_2SiF_6 в свободном состоянии неустойчивы. Их водные растворы — очень сильные кислоты (типа 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 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 H_2F_2 , H_3F_3 , H_4F_4 , H_5F_5 , H_6F_6 . Простые молекулы HF существуют лишь при температурах выше $90\text{ }^\circ\text{C}$. Вследствие высокой прочности связи (энергия диссоциации 565 кДж/моль) термический распад HF на атомы становится заметным выше $3500\text{ }^\circ\text{C}$.

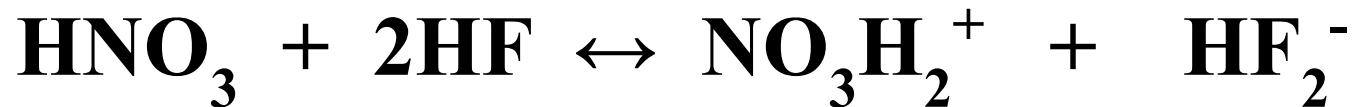
- Собственная ионизация жидкого HF незначительна ($K = 2,07 \cdot 10^{-11}$). Она происходит путем перехода протона (или соответственно иона фтора) от одной молекулы к другой, сопровождающегося превращением водородной связи из межмолекулярной в межатомную и в ковалентную. При этом образуются сольватированные *фтороний-ион* FH_2^+ и *фторогидрогенат-ион* HF_2^- по схеме

$$\text{H—F} \cdots \text{H—F} \cdots \text{H—F} \leftrightarrow [\text{H—F—H}]^+ + [\text{F—H—F}]^-$$

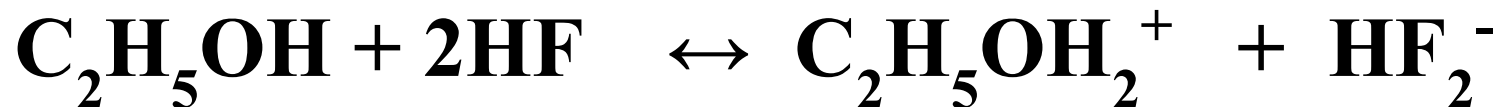
• **Жидкий фторид водорода** - **сильный** ионизирующий **растворитель**. В нем *хорошо растворяются* вода, фториды, сульфаты и нитраты *s*-элементов I группы, несколько хуже аналогичные соединения *s*-элементов II группы. При этом *растворенные вещества, отнимая от молекул HF протоны, увеличивают концентрацию отрицательных ионов (HF_2^-), т. е. ведут себя как основания*. Например:



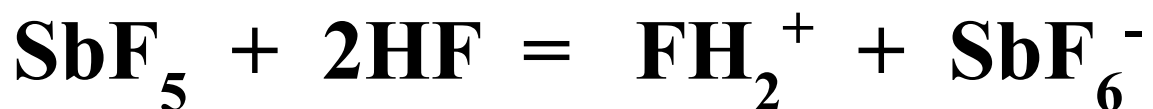
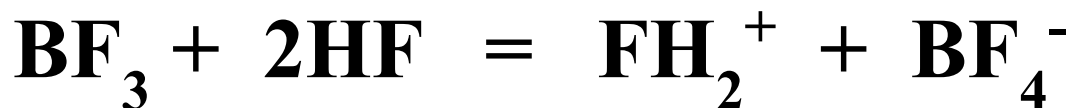
- Даже HNO_3 в этих условиях ведет себя как основание:



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

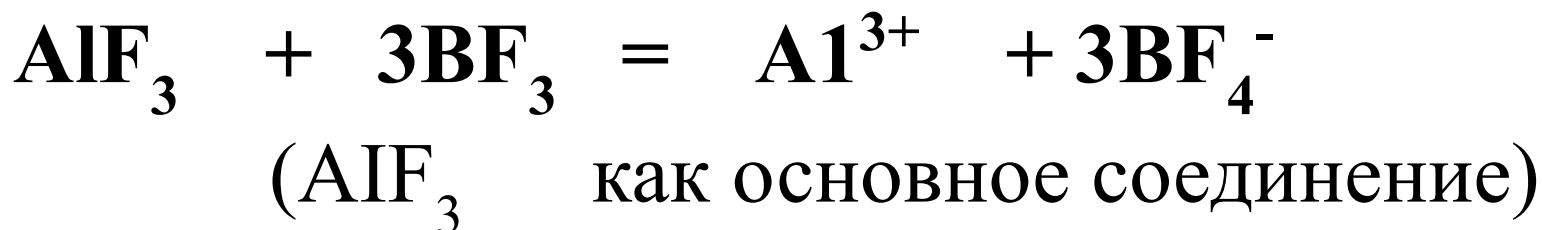
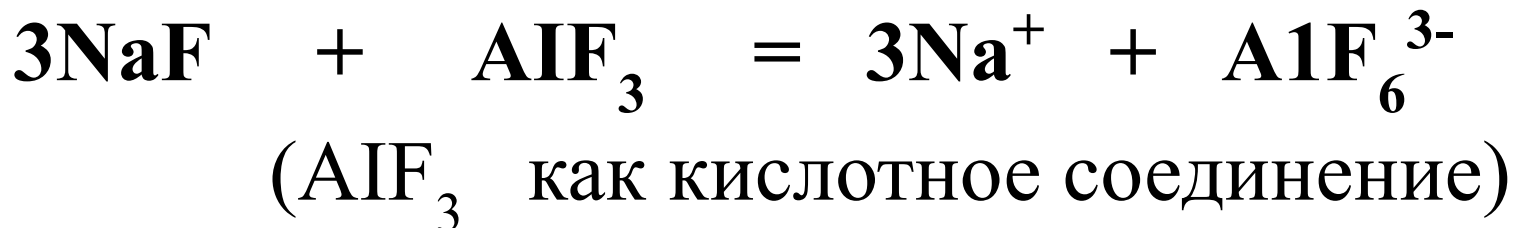


- В жидком HF ведут себя как кислоты вещества — акцепторы фторид-ионов, например BF_3 , SbF_5 :



- При растворении **кислот** увеличивается концентрация положительных фтороний-ионов **FH_2^+** .

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



- **HF неограниченно** растворяется в воде. HF ионизируется с образованием ионов OH_3^+ и 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 H_2F_3^- , H_3F_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



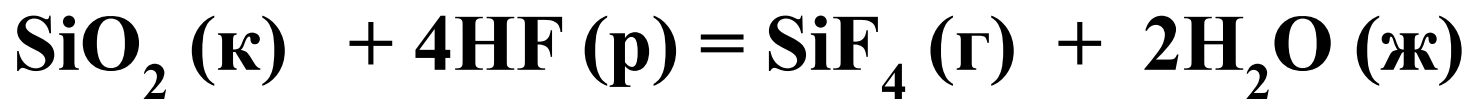
$T_{\text{пл}}$ соответственно 239, 62, 66, 72 °C

- 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:

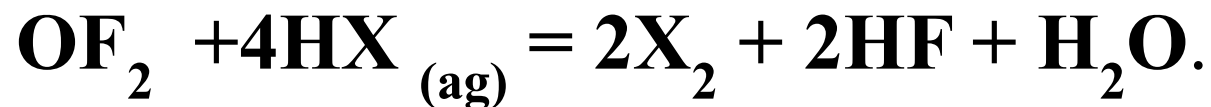


- Поэтому ее обычно **хранят** в сосудах из свинца, каучука, **полиэтилена** или парафина, а не в стеклянной посуде. Она токсична, при попадании на кожу вызывает плохо заживающие болезненные язвы.
- *Плавиковая кислота* применяется для травления стекла, удаления песка с металлического литья, получения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

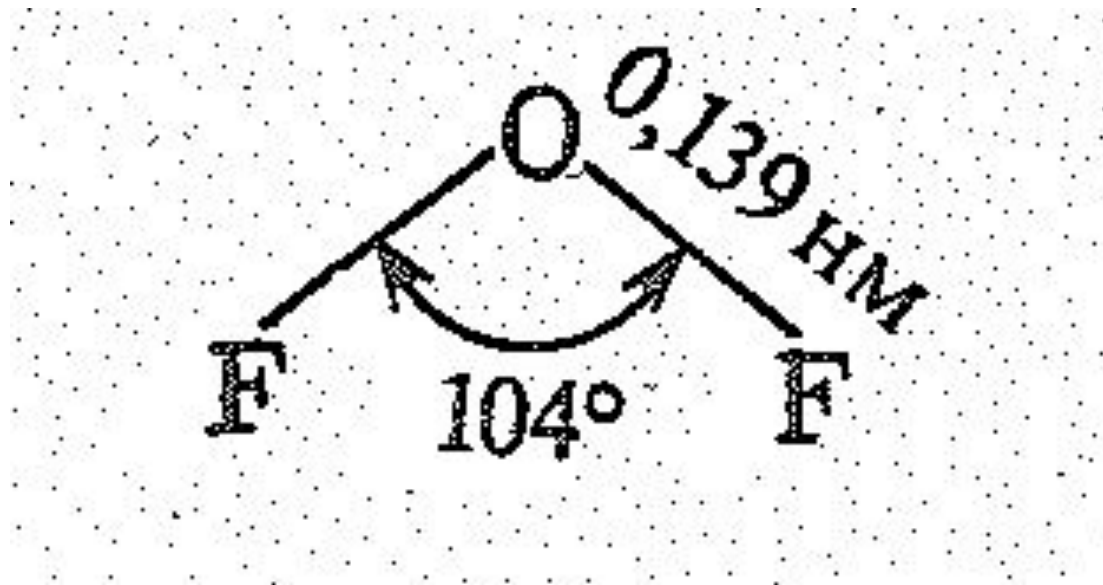
- В соединениях со фтором у кислорода проявляется электроположительная поляризация атомов.
- Простейший представитель такого рода соединений — *дифторид* кислорода OF_2 : его получают при *быстром* пропускании фтора через *охлажденный* 2%-ный раствор щелочи:



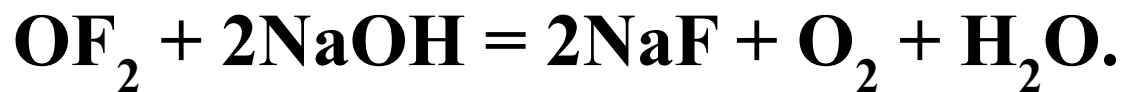
OF_2 в воде *малорастворим* и с ней не взаимодействует. Он смешивается (не реагируя) с H_2 , CH_4 или CO . При пропускании через такую смесь искры происходит сильный взрыв. Смеси OF_2 с Cl_2 , Br_2 и I_2 взрываются при комнатной температуре. OF_2 выделяет остальные галогениды из их кислот и солей:



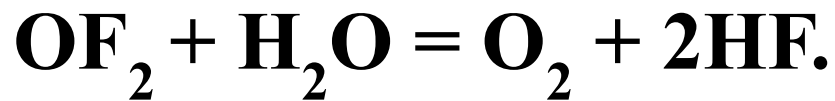
- Молекула OF_2 имеет угловую форму. Дифторид кислорода **ядовитый газ бледно-желтого цвета**, термически устойчив до 200—250 °С, сильный окислитель, эффективный фторирующий агент.



OF_2 довольно легко гидролизуется основаниями, водой – гораздо медленнее:

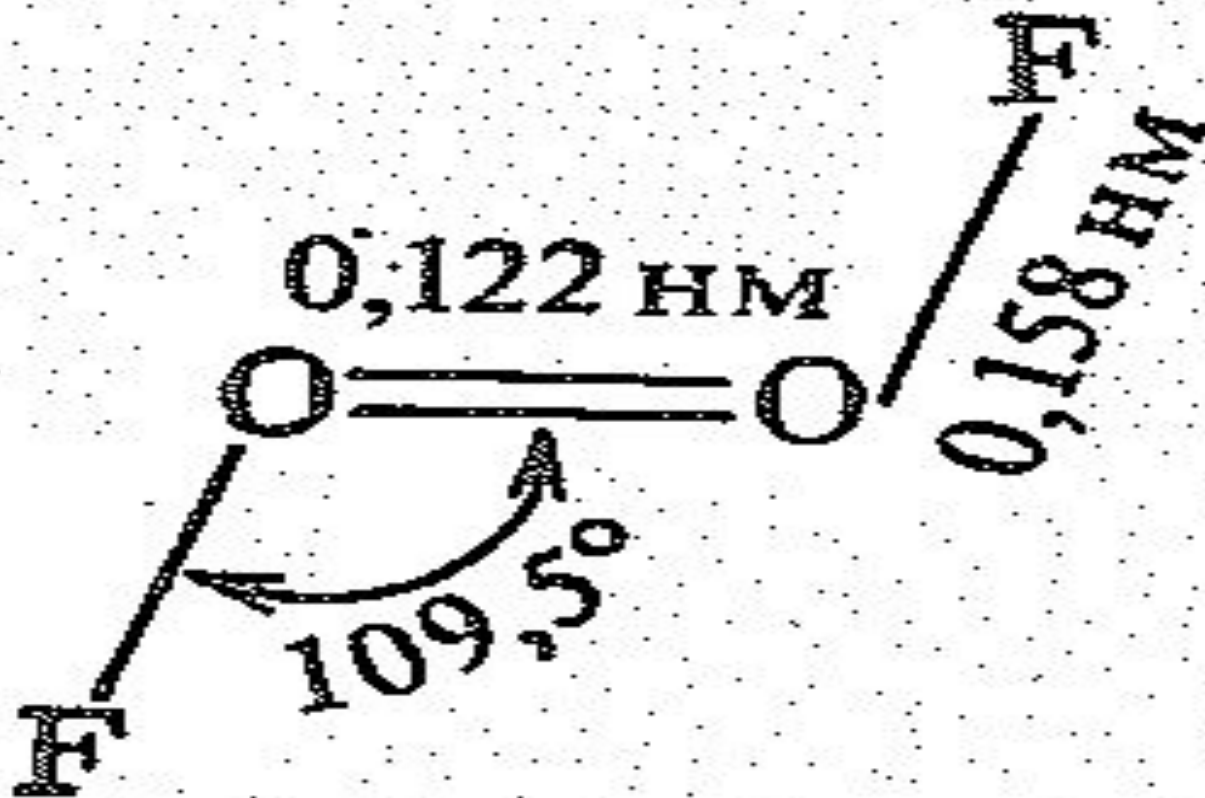


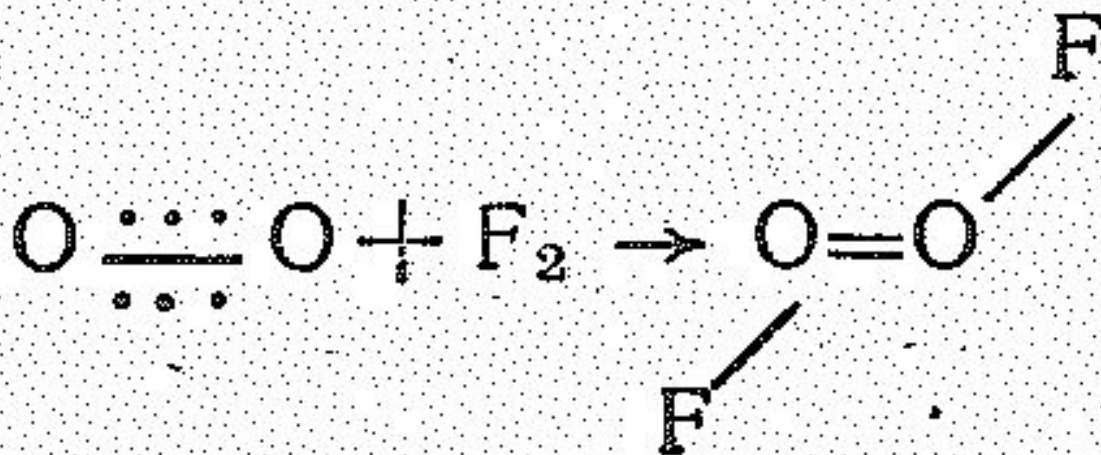
Но с горячим паром происходит взрыв:



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

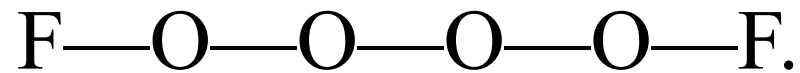
- Длина связи О-О в O_2F_2 значительно короче связи О-О в H_2O_2 и приблизительно такая же, как в O_2 , а длины связей О-Ф значительно длиннее, чем в OF_2 . Т.е. связь О-О в O_2F_2 близка к двойной, а связи О-Ф слабее ($158\text{пм} > 139\text{пм}$), чем обычные простые связи О-Ф.





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 ($n = 2 - 6$).