

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ И АТОМАРНЫЙ ФТОР

Л. Н. СИДОРОВ

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

## MOLECULAR AND ATOMIC FLUORINE

L. N. SIDOROV

*The following topics are discussed: production of molecular and atomic fluorine and their physical and chemical properties; selective fluorination of organic and inorganic compounds; synthesis of new compounds by atomic fluorine fluorination.*

*Рассмотрены способы получения и физико-химические свойства молекулярного и атомарного фтора. Особое внимание уделено селективности фторирования и роли атомарного фтора в этих процессах.*

[www.issep.rssi.ru](http://www.issep.rssi.ru)

## ВВЕДЕНИЕ

Химический элемент фтор принадлежит к группе галогенов и имеет один стабильный нуклид с массовым числом 19. Его относительная атомная масса в углеродных единицах составляет 18,9984 – это самый легкий из галогенов. Заряд атомного ядра равен девяти, и соответственно девять электронов расположены на уровнях  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Наличие неспаренного электрона на  $p$ -уровне позволяет говорить об атоме фтора как о фтор-радикале. Его спин равен  $1/2$ , и в электронном спектре ему отвечает дуплет, то есть дважды вырожденный энергетический уровень (направление спина по и против вектора напряженности магнитного поля). Атомарный фтор (фтор-радикал) легко присоединяет один электрон с образованием замкнутой электронной оболочки инертного газа (аргона) с нулевым спином. Величина выделяемой при этом энергии называется сродством к электрону, ЭС (в англоязычной литературе Electron Affinity, EA).

Значение электронного сродства атома фтора одно из наиболее высоких для элементов Периодической системы и составляет 3,45 эВ (340 кДж/моль) ( $1 \text{ эВ} = 96,5 \text{ кДж/моль}$ ). ЭС несколько выше лишь у атома хлора: 3,51 эВ. Первый потенциал ионизации атома фтора, то есть энергия, необходимая для удаления электрона с верхнего энергетического уровня на бесконечное расстояние с нулевой кинетической энергией, составляет 17,42 эВ. Атом хлора удерживает электрон верхнего энергетического уровня значительно слабее, и его первый потенциал ионизации 12,97 эВ (энергия ионизации) на 4,45 эВ ниже. Полусумму этих значений – сродства к электрону и энергии ионизации – используют в химии как количественную характеристику понятия “электроотрицательность”.

Атомарный фтор имеет наибольшее значение этой полусуммы и, следовательно, является самым электроотрицательным элементом Периодической системы. На языке химиков это означает, что атомарный фтор – наиболее сильный окислитель, то есть перетягивает на себя электроны от любого другого атома Периодической системы элементов, включая атомы хлора и кислорода. Атомарный фтор легко димеризуется с образованием

молекулярного фтора  $F_2$ . При этом  $5 + 5$  электронов с  $2p$ -уровней двух атомов фтора размещаются на энергетических уровнях молекулярного фтора. При этом шесть электронов размещаются на связывающих орбиталях, понижая полную энергию системы относительно суммы энергий двух атомов фтора, а четыре электрона размещаются на разрыхляющих орбиталях, что снижает итоговый выигрыш от объединения двух атомов в молекулу (рис. 1). В результате энергия диссоциации молекулы фтора на атомы оказывается сравнительно невысокой. Последнее облегчает образование фтор-радикалов и резко повышает химическую активность фтора. Для сравнения приведем энергии диссоциации наиболее сильных окислителей, существующих при нормальных условиях в виде двухатомных молекул:  $O_2$  (494 кДж/моль),  $F_2$  (155 кДж/моль),  $Cl_2$  (239 кДж/моль),  $Br_2$  (190 кДж/моль),  $I_2$  (149 кДж/моль).

Естественно, что фтор как наиболее мощный окислитель встречается в природе лишь в виде соединений и главными фторсодержащими минералами являются флюорит  $CaF_2$ , криолит  $Na_3AlF_6$  и фторапатит  $CaF_2 \times 3Ca_3(PO_4)_2$ . Общее содержание фтора в 16-километровой зоне земной коры составляет 0,07 мас. % и значительно выше, чем хлора, брома и иода, вместе взятых.

Французский химик Анри Муассан впервые получил молекулярный фтор  $F_2$  26 июня 1886 года путем электролиза сжиженной безводной фтористоводородной кислоты. Принципиальная схема его установки дана на рис. 2. Платиновая U-образная трубка была заполнена фтористоводородной кислотой и охлаждалась снаружи кипящим хлористым метилом ( $T_{кип} = 249$  К). При этой температуре давление газообразного фтористого водорода над жидкой фтористоводородной кислотой существенно (более чем на порядок) ниже атмосферного давления. Интересно отметить, что после

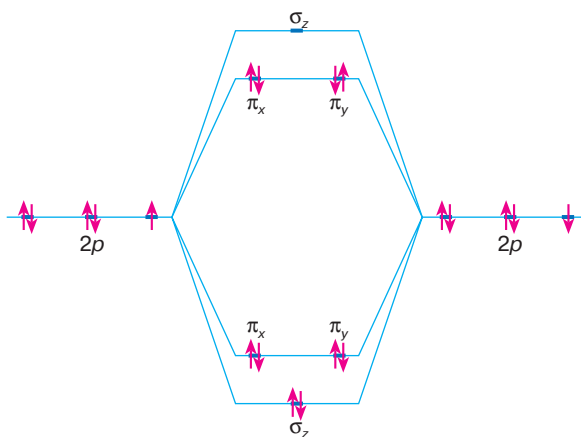


Рис. 1. Молекулярные орбитали  $F_2$

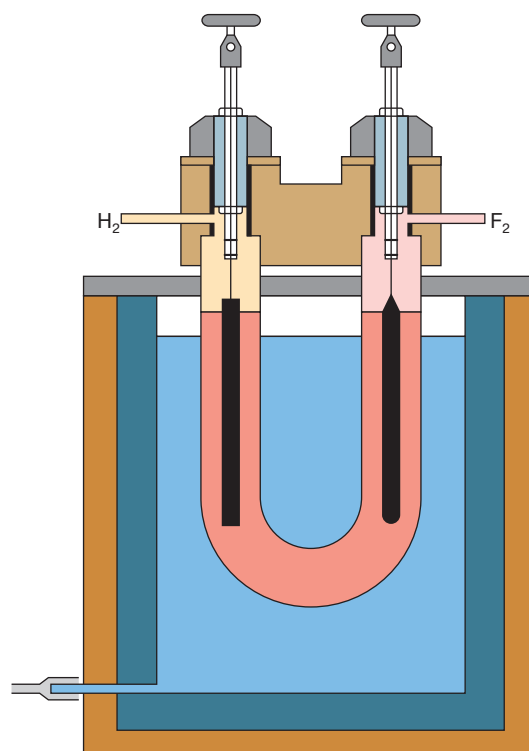
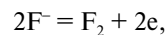


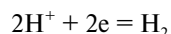
Рис. 2. Электролизер Муассана для получения молекулярного фтора

своего открытия и сделанного им сообщения во Французской академии наук Муассан тщательно готовился к демонстрации своего открытия перед членами Французской академии и вторично перегадил фтористый водород, чтобы быть уверенным в чистоте препарата. Демонстрация не удалась. Фтористоводородная кислота не пропускала электрического тока. Предшествующий успех был связан с присутствием в кислоте примеси фторида калия. Благодаря наличию катионов щелочного металла в расплаве имеется достаточное количество ионов  $F^-$  и  $HF_2^-$  и идут следующие реакции:

на аноде:



на катоде:



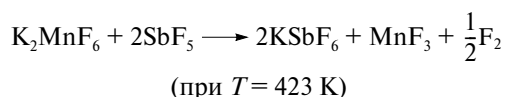
До настоящего времени единственным промышленным методом получения молекулярного фтора является электролиз расплава  $KF-HF$ . Содержание  $KF$  в расплаве может достигать 50 мол. %. За счет сильного взаимодействия между  $KF$  и  $HF$  резко снижается парциальное давление  $HF$  над расплавом и электролиз можно вести при повышенных температурах и атмосферном

давлении. При составе расплава 1 : 1 электролиз ведется при 250°C, при составах в интервале от 2 до 3 молей HF на 1 моль KF — при температуре 100°C. При этих условиях давление HF над расплавом остается существенно ниже атмосферного.

Фтор — почти бесцветный газ. При высоких плотностях и в жидкой фазе он имеет слабую желто-зеленую окраску. Его характерный запах напоминает запах смеси хлора с озоном. Точка кипения и теплота испарения составляют 85 К и 6548 Дж/моль, температура и теплота плавления 53,5 К и 510,78 Дж/моль. Межъядерное расстояние в молекуле  $1,435 \cdot 10^{-8}$  см; энергия диссоциации 156,6 кДж/моль при 298 К; электронное сродство молекулы  $F_2$  равно 3,08 эВ; первый потенциал ионизации 15,71 эВ.

Фтор — наиболее реакционноспособное простое вещество из всех известных и может реагировать почти со всеми простыми веществами и соединениями, за исключением легких благородных газов и высших фторидов. Со многими веществами он реагирует при комнатной температуре, иногда со взрывом и часто с воспламенением. Реакция с водородом даже при низких температурах (жидкий водород, твердый фтор) протекает бурно. Фтор окисляет даже такие мощные окислители, как кислород и галогены, сжигает металлы и неметаллы до фторидов высшей валентности и любые органические соединения до  $CF_4$  и HF.

В лабораторных условиях фтор можно получить при термическом разложении таких фторидов, как, например,  $K_2NiF_6$  и  $TbF_4$ . При этом происходит понижение степени окисления Ni с +4 до +2 и Tb с +4 до +3. В прошлом веке химики пытались получить фтор классическим способом, то есть вытеснением его из какого-либо фторида путем замещения другим элементом. Сегодня очевиден провал этих попыток, так как не существует более мощного окислителя, чем атомарный фтор, но все-таки приведенная ниже реакция может при желании рассматриваться как достижение этой цели, хотя в конечном итоге это разложение высшего фторида. В работе [1] авторы получили фтор в лабораторных условиях путем классической обменной реакции, где  $SbF_5$  вытеснил  $MnF_4$ , а последний разложился с выделением фтора:

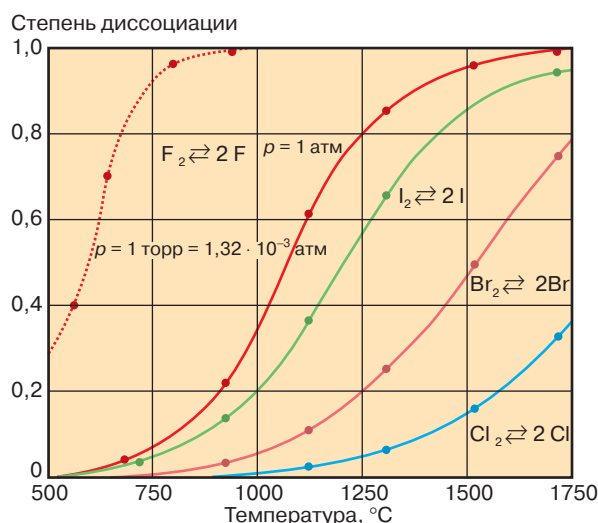


Как ни странно может показаться, но методы получения атомарного фтора выглядят интереснее и значительно разнообразнее, чем молекулярного. Первый и наиболее очевидный путь — это термическая диссоциация молекулярного фтора. В связи с относительно низкой энергией диссоциации достижение высокой

степени диссоциации оказалось возможным при более низких температурах, чем для  $Cl_2$  и даже для  $Br_2$  и  $I_2$ . На рис. 3 дана зависимость степени диссоциации галогенов от температуры при давлении 1 атм. В случае фтора пунктиром дана аналогичная кривая при давлении  $10^{-3}$  атм. В этом случае степень диссоциации 80% достигается уже при  $T = 1000$  К. Избежать гибели атомарного фтора на металлических стенках частично удается за счет пассивации металлов фторидными пленками. При относительно высоких температурах наиболее удобен никель, который пассивируется сравнительно труднолетучей пленкой  $NiF_2$ .

Термическая диссоциация фтора может быть осуществлена в ударных волнах, где основным компонентом является инертный газ с небольшой примесью молекул фтора. Высокая температура обеспечивает диссоциацию с образованием атомарного фтора, реакции которого могут быть изучены до того, как фтор-радикал достигнет стенок сосуда.

Но наиболее популярный метод получения атомарного фтора — электрический разряд в газе, состоящем из фторсодержащих молекул, разбавленных инертным газом-носителем. Наиболее часто используется сам  $F_2$ , а также, хотя и реже,  $SF_6$ ,  $NF_3$ ,  $N_2F_4$ ,  $CF_4$  и другие фторуглероды. При низком содержании  $F_2$  в инертном газе-носителе 100%-ной диссоциации  $F_2$  можно достичь в высокочастотном разряде. Такая диссоциация в разряде обычно недостижима для гомоядерных двухатомных газов, таких, как кислород и хлор. Поэтому фтор в этом смысле уникален. Причина заключается в том, что скорость гомогенной рекомбинации атомарного



**Рис. 3.** Зависимость степени диссоциации галогенов от температуры при давлении 1 атм

фтора относительно низка. Кроме того, в электрическом разряде, где высока концентрация электронов, идет процесс диссоциативного захвата электронов молекулярным фтором с образованием атомарного фтора по схеме  $F_2 + e = F + F^-$ . Это и приводит к практически полной диссоциации молекулярного фтора.

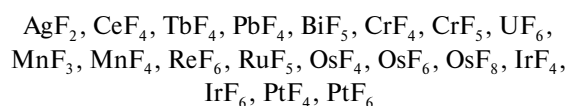
Атомарный фтор без примеси молекулярного может быть получен путем химических реакций. Одна из них — это реакция между атомарным азотом и дифторидом азота:  $N + NF_2 = N_2 + 2F$ . При этом  $NF_2$  получают при нагревании  $N_2F_4$  до 473 К, а атомарный азот — в высокочастотном разряде. Общее давление инертного газа в реакторе поддерживают в несколько торр, а концентрация реагентов менее 1%. Другая известная реакция для получения атомарного фтора — это реакция между окисью азота и молекулярным фтором:  $NO + F_2 = FNO + F$ . Эта реакция нашла применение для получения атомарного фтора в так называемых химических лазерах на HF.

Атомарный фтор всегда получают в газовой фазе и, как правило, в смеси с другими газами (молекулярный фтор, газ-носитель, продукты диссоциации фторсодержащих молекул). Поэтому измерение концентрации атомарного фтора в реакционной смеси является неотъемлемой частью этих работ. Кратко остановимся на трех наиболее известных методах определения концентрации фтор-радикалов. Доминирующее положение здесь занимает масс-спектральный метод. Преимущества этого метода связаны с тем, что он обладает высокой чувствительностью и позволяет регистрировать помимо атомов фтора и все остальные компоненты реакционной смеси, включая примеси и промежуточные продукты с временами жизни не менее  $10^{-6}$  с. Кроме того, отбор пробы осуществляется из малого объема, что позволяет проводить сканирование и получать распределение продуктов реакции по всему объему реактора. Для измерения концентрации фтор-радикалов в газовой фазе применяется и метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Основы этого метода изложены в “Соросовском Образовательном Журнале” [2]. Значительный интерес представляет и метод титрования атомарного фтора молекулярным хлором. Добавка молекулярного хлора к смеси молекулярного и атомарного фтора приводит к быстрой реакции между хлором и атомарным фтором:  $Cl_2 + F = FCl + Cl$ . В результате этой реакции образуется стехиометрическое количество атомов хлора. При рекомбинации атомов хлора испускается свет (хемилюминесценция), что позволяет определить концентрацию атомов фтора по интенсивности излучения. Отметим, что этот подход возможен только в том случае, если атомы хлора не реагируют с молекулами фтора, присутствующими в реакционной смеси. Последнее было подтверждено

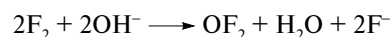
прямыми кинетическими измерениями, которые показали, что реакция  $Cl + F_2 = FCl + Cl$  протекает очень медленно несмотря на ее высокую экзотермичность — около 80 кДж/моль. Иными словами, активационный барьер для реакций с молекулярным фтором может быть достаточно высоким, что резко снижает его химическую активность. Наиболее электроотрицательным элементом Периодической системы и мощным окислителем является именно атомарный фтор. Низкая энергия диссоциации молекулярного фтора способствует образованию атомарного и превращает фтор в сильнейший окислитель. Концентрация фтор-радикалов в простом веществе фторе при комнатной температуре и давлении 1 атм составляет  $10^8$  в  $1\text{ см}^3$ .

### ФТОРИРОВАНИЕ

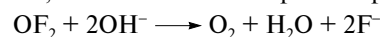
Существуют разнообразные способы получения фторидов, среди которых наибольшее распространение получили реакции с фтористым водородом. В растворах карбонаты, оксиды и гидроксиды реагируют с фтористоводородной кислотой. Таким путем получают фториды щелочных металлов  $PbF_2$ ,  $HgF_2$ ,  $AgF$ ,  $SbF_3$ . Большинство хлоридов, бромидов и иодидов четвертой, пятой и шестой групп Периодической системы при реакции с фтористоводородной кислотой превращаются во фториды. Таким путем синтезируют фториды титана, циркония, олова и урана, три- и пентафториды ванадия, ниобия, тантала и сурьмы. При синтезе соединений в высших степенях окисления в большом числе случаев не удается обойтись без прямого фторирования элементарным фтором, несмотря на то что этот путь намного дороже. Ниже дан примерный перечень этих соединений:



Сюда также следует отнести фториды ксенона, кислорода и галоидные соединения фтора. Наиболее известным соединением фтора с кислородом является дифторид кислорода, который получается при пропускании чистого молекулярного фтора через водный раствор гидроксида натрия. Образование фторида идет по реакции



При этом концентрация гидроксида должна поддерживаться низкой, чтобы избежать вторичной реакции



Фтор реагирует с другими галогенами в широком интервале температур. Взаимодействие фтора с хлором наблюдается даже при температуре 103 К. Основным способом получения галоидных соединений фтора сводится к смешиванию элементов в нужных стехиометрических

количествах. К настоящему времени получены  $IF$ ,  $IF_3$ ,  $IF_5$ ,  $IF_7$ ,  $BrF$ ,  $BrF_3$ ,  $BrF_5$ ,  $ClF$ ,  $ClF_3$ ,  $ClF_5$ . Наиболее известными соединениями являются трифториды брома и хлора. Трифторид хлора, как и фтор, способен окислять металлы до высшей валентности, но более удобен в обращении, хорошо сохраняется и может транспортироваться в жидком виде. Его точка плавления 284,5 К. Галоидофториды являются фторирующими агентами с различной окислительной способностью. В тех случаях, когда металл может существовать более чем в одном валентном состоянии, селективное фторирование с образованием единственного нужного продукта может быть осуществлено подбором соответствующего галоидного соединения фтора. Последнее можно проиллюстрировать на примере три- и дифторида кобальта. Трифторид кобальта образуется при фторировании трифторидом хлора как оксида  $Co_3O_4$ , так и хлорида  $CoCl_2$ . При фторировании оксида фторидом хлора  $ClF$  и пентафторидом брома основными продуктами является дифторид кобальта. Реакция с пентафторидом иода вообще не протекает. В случае дихлорида кобальта фторирование последнего  $BrF_5$  и  $BrF_3$  приводит к смеси три- и дифторида кобальта примерно в равных количествах, а фторирование пентафторидом иода приводит в основном к  $CoF_2$ .

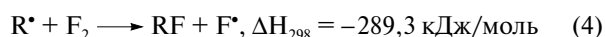
Мы вплотную подошли к проблеме селективного фторирования, которая наиболее остро проявляется при фторировании органических соединений. Прямое фторирование органических соединений молекулярным фтором сопровождается горением, иногда со взрывом и заканчивается образованием термодинамически наиболее стабильных продуктов  $CF_4$  и  $HF$ . Чтобы избежать горения и добиться получения нужного продукта, то есть провести лишь частичное замещение атомов водорода на фтор, без разрушения углеродного каркаса, нужно научиться регулировать процесс фторирования и уметь остановить его на нужной стадии. Энергия связи  $C-C$  в углеродном скелете органических молекул лежит в интервале 352–368 кДж/моль. Энтальпия реакции  $R-H + F_2 \rightarrow RF + HF$  составляет 449 кДж/моль, что существенно превышает среднее значение энергии  $C-C$ -связи в углеродном скелете. Поэтому селективное фторирование органических соединений до нужного продукта без разрушения углеродного скелета и без достижения термодинамического предела в виде соединений  $CF_4$  и  $HF$  возможно лишь в том случае, если происходит отвод энергии, выделяющейся при замещении водорода атомами фтора с образованием  $HF$ . Последнее возможно при снижении скорости фторирования.

Реакции фторирования углеводородов протекают по механизму радикальных цепных реакций, что удобно проиллюстрировать на простейшем примере фториро-

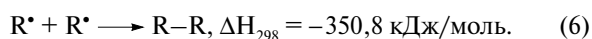
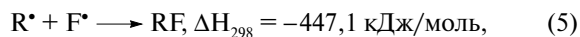
вания метана с образованием единственного фторпроизводного  $CH_3F$ . Первая элементарная стадия заключается в образовании фтор-радикала, то есть атомарного фтора, что может происходить по двум реакциям:



Первая реакция требует затраты энергии в 158 кДж/моль, вторая – 16 кДж/моль. Полагают, что доминирует вторая реакция. Далее в реакцию вступают радикалы  $F^{\bullet}$  и  $CH_3^{\bullet}$ :



Обе эти реакции идут с выделением энергии. На заключительной стадии протекают экзотермические реакции между радикалами:



В результате образуются побочный продукт  $C_2H_6$  и фтористый метил  $CH_3F$ . Очевидно, что маршрут I – реакции 1,3,4 и маршрут II – реакции 2 и 5 приводят к желаемому результату:  $CH_3F + HF$  и итоговый энергетический баланс составляет 430,7 кДж/моль, то есть выделяется энергия, вполне достаточная для атомизации молекулярного фтора и последующего фторирования до  $CF_4$ . Поэтому, чтобы получить именно  $CH_3F$ , необходимо регулировать концентрацию фтор-радикала в реакционной смеси. В данном конкретном случае это было достигнуто растворением фтора в инертном газе гелии. При этом отмечалось, что концентрация фтора в начале фторирования должна быть низкой, так как при высоких концентрациях происходит замещение фтором более одного атома водорода в молекуле метана.

Рассмотренный пример достаточно ясно показывает, что проблема селективного фторирования, то есть фторирования до заданного продукта, сводится к контролю за концентрацией атомарного фтора. Только при этом условии можно остановить реакцию на нужной стадии, избежать разогрева системы, а в более сложных случаях, чем метан, и разрушения углеродного скелета. При подборе условий селективного синтеза желательно знать абсолютные или хотя бы относительные константы скоростей реакций атомарного фтора со фторзамещенными углеводородами. В рассматриваемом примере это  $CH_4$ ,  $CH_3F$ ,  $CH_2F_2$ ,  $CHF_3$ .

Имеющиеся данные по константам скоростей реакций с атомарным фтором показывают, что константы скорости реакций атомарного фтора с  $CH_4$  и  $CHF_3$  отличаются более чем в 100 раз. Это существенно



облегчает задачу селективного фторирования и получение монопродуктов. В практическом плане задача селективного фторирования привела к разработке методов снижения химической активности фтора, простейшим из которых является разбавление инертным газом. Другой путь снижения химической активности фтора заключается в связывании фтора в химические соединения. При этом атомарный фтор оказывается связанным более прочно, чем в молекулярном фторе, что и приводит к снижению его химической активности. К числу известных фторирующих агентов относят высшие фториды металлов, такие, как  $MnF_3$ ,  $CoF_3$ ,  $TbF_4$ , фториды галогенов, а также  $N_2F_4$ ,  $HSO_3F$ ,  $SF_4$ ,  $XeF_2$ . Большое количество органических фторирующих агентов появилось в последнее время, среди них N-фторсульфонамиды, соли N-фторпиридиния. Разработка мягких методов фторирования привела к синтезу фторпроизводных органических соединений и появлению термина “фторорганика”. Один из последних и наиболее ярких примеров селективного фторирования связан с синтезом стехиометрического соединения  $C_{60}F_{36}$  и описан в [3].

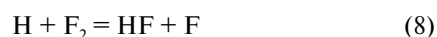
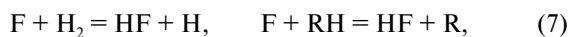
Если фторирование осуществляется в одной фазе – жидкой или газовой, то употребляют термин “гомогенное фторирование”. В случае, когда соединение и фторирующий агент находятся в разных фазах, говорят о гетерогенном фторировании. Гетерогенное фторирование оказалось эффективным для создания защитных пленок. Причина в том, что величина энергии связи  $C-F$  (541 кДж/моль) одна из наиболее высоких и существенно превышает энергию связи  $C-H$ . Замена атомов  $H$  на  $F$  на поверхности полимерных органических материалов существенно меняет свойства поверхности и резко повышает сопротивляемость агрессивным средам. Примером может служить бензобак, сделанный из полиэтилена. Проникновение топлива через стенки бензобака может быть существенно снижено путем прямого фторирования поверхности пластика и создания таким образом химического барьера. При  $T = 313$  К присутствие такого химического барьера снижает проницаемость полиэтиленовых стенок в 100 раз. Эта технология используется для производства пластиковых бензобаков. Обработка пластиковой поверхности прямым фторированием (фтор, разбавленный инертным газом) не ограничивается полиэтиленом. Любая пластиковая поверхность может быть профторирована. При этом атомы водорода в поверхностном слое полностью или частично замещаются на фтор, поверхность приобретает свойства фторуглеродов и по сравнению с нефторированной поверхностью имеет более низкий коэффициент объемной диффузии для газов, повышенную сопротивляемость щелочным и кислот-

ным растворам, окислителям, более низкий коэффициент трения.

В теоретическом плане для понимания процесса и механизма фторирования огромный интерес представляют реакции атомарного фтора, и к настоящему времени имеются сотни работ, посвященных измерению констант скоростей этих реакций. Любопытно, что перечень реакций, для которых измерены константы скорости для атомарного фтора, значительно богаче, чем для молекулярного.

Изучены целые классы реакций, и в первую очередь реакции отщепления водорода атомарным фтором из органических молекул по схеме  $R-H + F^* \rightarrow R^* + HF$ , реакции отщепления и замещения галогенов в органических соединениях, реакции с кислородсодержащими молекулами, неопредельными углеводородами и многие другие. В данной статье уже упомянуты два примера, где измерения скоростей реакций с участием атомарного фтора позволили объяснить экспериментально найденные факты. Одной из причин 100%-ной диссоциации молекулярного фтора в высокочастотном разряде является низкая скорость гомогенной рекомбинации атомарного фтора. Метод титрования атомарного фтора в смеси с молекулярным возможен лишь потому, что константы скоростей реакций атомарного фтора с молекулой хлора и атомарного хлора с молекулой фтора резко отличаются и первая из упомянутых реакций относится к быстрым, а вторая – к медленным.

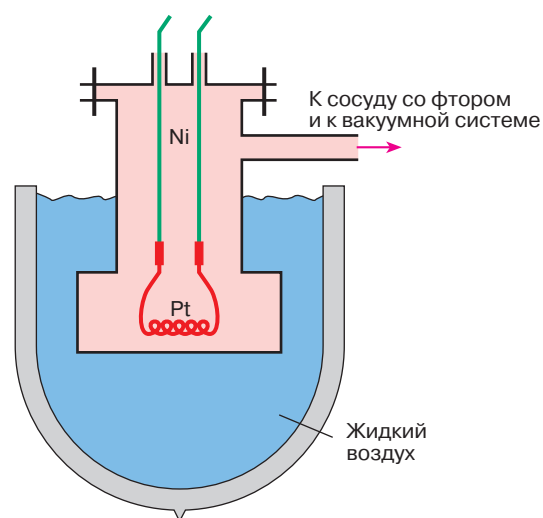
Остановимся еще на одном примере, а именно на реакциях:



Реакции атомарного фтора с водородсодержащими молекулами (7) относятся к быстрым экзотермическим реакциям, и избыточная энергия переходит в колебательную энергию образующегося в реакции  $HF$ . Это явление имеет огромное практическое значение и создает базу для  $HF$  химических лазеров. Системы, которые были опробованы при разработке лазера на  $HF$ , весьма разнообразны. Источником фтора служат наряду с  $F_2$  и  $ClF$ ,  $ClF_3$ ,  $UF_6$ ,  $XeF_4$ ,  $SbF_5$ ,  $NF_3$ , а источником водорода  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $B_2H_6$ ,  $CH_xF_y$ ,  $CHF_2Cl$  и множество других. Для получения атомарного фтора применяли методы, упомянутые ранее в тексте. Вся эта работа завершилась созданием лазеров на  $HF$ , которые до настоящего времени являются наиболее мощными. Реакционная способность молекулярного фтора значительно ниже, чем атомарного. Количественным выражением реакционной способности индивидуального соединения служит константа скорости элементарных стадий химических реакций. Измерения констант скоростей

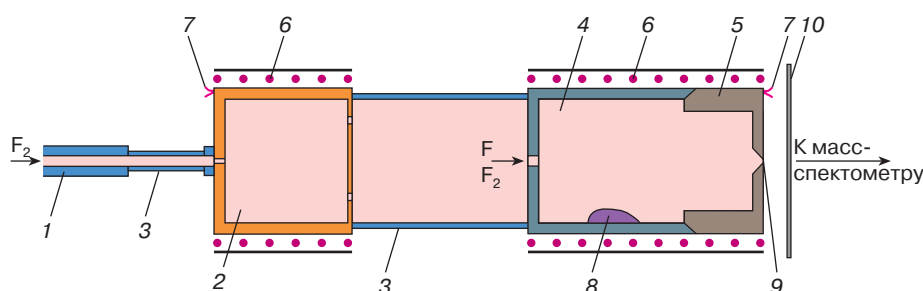
бимолекулярных реакций с участием атомарного и молекулярного фтора, проведенные в течение последних десятилетий, позволили количественно охарактеризовать различия в реакционной способности атомарного и молекулярного фтора. Реакции атомарного фтора относятся к быстрым (высокое значение констант скоростей), молекулярного фтора — к медленным (низкие значения констант скоростей по сравнению с реакциями атомарного фтора). Очевидно, что при столь существенной разнице в реакционной способности молекулярного и атомарного фтора существуют реакции, которые при заданных условиях идут только с атомарным фтором. Наиболее яркий пример — это синтез  $KrF_2$  [4]. Через установку, включающую газоразрядную трубку из стекла «пирекс», циркулирует смесь  $Kr$  и  $F_2$  (1 : 2). Реакция между ними в этих условиях не протекает. Трубку охлаждают жидким кислородом и подают напряжение 3–4 кВ. Образующийся в разряде атомарный фтор реагирует с криптоном. Белые кристаллы  $KrF_2$  осаждаются на стенках. Хранят  $KrF_2$  при  $T = 195$  К (смесь сухого льда с трихлорэтиленом). При комнатной температуре  $KrF_2$  самопроизвольно разлагается. Довольно интересен синтез  $PtF_6$ . Это темно-красное кристаллическое соединение термически стабильно до  $200^\circ\text{C}$  и характеризуется температурой плавления  $61,3^\circ\text{C}$  и температурой кипения  $69,1^\circ\text{C}$ . Синтез осуществляется достаточно просто. Через платиновую проволоку, находящуюся в атмосфере фтора, пропускают электрический ток. Она разогревается и загорается. На расстоянии нескольких миллиметров от зоны реакции находится сосуд, охлаждаемый жидким азотом. На его стенках и осажается гексафторид платины. Если стенки сосуда не охлаждать жидким азотом, то получается только  $PtF_4$  (рис. 4).

Была предпринята попытка выяснить роль атомарного фтора в синтезе  $PtF_6$ . Работа проводилась на масс-спектральной установке, внутри которой был расположен никелевый термический (1000 К) генератор ато-



**Рис. 4.** Установка для синтеза  $PtF_6$

марного фтора (рис. 5). Молекулярный фтор поступал в генератор, где подвергался термической диссоциации и на 70–90% преобразовывался в атомарный фтор. Смесь атомарного и молекулярного фтора поступала в реактор, который находился при более низких температурах (500–600 К). Газообразные продукты из реактора анализировались на масс-спектральном анализаторе. При напуске молекулярного фтора и выключенном генераторе фиксировалось появление только  $PtF_4$  и при высоких температурах реактора —  $PtF_2$ . При включенном генераторе атомарного фтора и низких температурах реактора было зафиксировано образование  $PtF_6$ . То есть фторирование  $PtF_4$  происходит только атомарным фтором. При высоких температурах, когда атомарного фтора достаточно, продукт реакции  $PtF_6$  неустойчив. Равновесная концентрация  $PtF_6$  в газовой фазе оказывается настолько низкой, что не фиксируется масс-спектральным



**Рис. 5.** Термический генератор атомарного фтора: 1 — никелевая трубка, 2 — термический генератор атомарного фтора ( $T = 1000$  К), 3 — тонкостенная никелевая трубка (температурная развязка), 4 — реактор, 5 — крышка реактора, 6 — печь сопротивления, 7 — термопара, 8 — исходный образец, 9 — эффузионное отверстие, 10 — подвижная заслонка

методом. На основе этих результатов становится ясно, как работает установка по синтезу  $PtF_6$ . Наличие холодной стенки на расстоянии нескольких миллиметров от горящей во фторе платиновой проволоки обеспечивает высокий температурный градиент, а процесс горения платины — высокую концентрацию атомарного фтора и  $PtF_4$  в газовой фазе.  $PtF_6$  образуется в зоне, удаленной от горящей проволоки и прилегающей к холодной стенке в результате реакции тетрафторида платины с атомарным фтором. Реакция  $PtF_4$  с  $F_2$  не протекает. Возможна лишь реакция с фтор-радикалом. На упомянутой выше масс-спектральной установке удалось получить и  $CoF_4$  путем фторирования три- и дифторида кобальта атомарным фтором. При этом  $CoF_4$  оказался существенно более летучим соединением, чем  $CoF_3$  или  $CoF_2$ , и при  $T = 650$  К газовая фаза в реакторе состояла только из молекул  $CoF_4$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В «Соросовском Образовательном Журнале» опубликована статья В.Н. Плахотника «Фториды вокруг нас» [5]. В ней можно найти более полное описание физических и химических свойств фтора и областей применения фторидов. Данная статья построена на сравнении и в некоторой степени противопоставлении свойств молекулярного и атомарного фтора. При этом можно выделить несколько ключевых моментов. Низкая энергия диссоциации молекулярного фтора приводит к относительно высокой концентрации фтор-радикалов в простом веществе — фторе даже при нормальных условиях и превращает его в сильнейший окислитель. Процесс фторирования идет по радикальному механизму цепных реакций, и управлять им можно меняя концен-

трацию фтор-радикалов в реакционной смеси. Последнее достигается разбавлением фтора инертным газом или связыванием фтора в химические соединения (фторирующие агенты). В результате оказывается возможным мягкое фторирование органических соединений и создание защитных фторуглеродных пленок. В то же время разница в реакционной способности молекулярного и атомарного фтора приводит к тому, что некоторые соединения могут быть профторированы только атомарным фтором.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Christie K.O. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, № 21. P. 3721.
2. Блюменфельд Л. А., Тихонов А.Н. Электронный парамагнитный резонанс // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 9. С. 91–99.
3. Сидоров Л.Н., Болталига О.В. От масс-анализа многоатомных кластеров к синтезу фторпроизводных // Там же. № 11. С. 35–39.
4. Schreiner F., Malm J.G., Hindman J.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 87. P. 25.
5. Плахотник В.Н. Фториды вокруг нас // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 2. С. 95–100.

Рецензенты статьи Г.В. Лисичкин, С.С. Бердонос

\* \* \*

Лев Николаевич Сидоров, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, зав. лабораторией термохимии. Член редколлегии двух международных журналов “Rapid Commun. Mass Spectrom.” и “Mass Spectrometry Reviews”. Область научных интересов — фуллерены и их производные, масс-спектрометрия, ион-молекулярные равновесия и молекулы с большим сродством к электрону. Автор 285 статей и одной монографии.