

FLUORIDES AROUND US

V. N. PLAKHOTNIK

Aspects of chemistry and ecology of the fluorine as one of very interesting elements of Periodic system and its most important compounds are described. An instructive history of the fluorine discovery and “taming” of this most aggressive and destructive substance leading to a reasonable utilization of the unique properties of fluorine and fluorides in very advanced branches of science and engineering is presented.

Изложены аспекты химии и экологии одного из весьма интересных элементов Периодической системы – фтора, а также его наиболее важных соединений. Прослежен путь от открытия и укрощения наиболее агрессивного и разрушительного вещества до разумного использования уникальных свойств фтора и фторидов в передовых направлениях науки и техники.

© Плахотник В.Н., 1998

ФТОРИДЫ ВОКРУГ НАС

В. Н. ПЛАХОТНИК

Днепропетровский государственный технический университет железнодорожного транспорта

Фтор и его соединения – это удивительный и разнообразный мир, быстрыми темпами вторгающийся в современную жизнь и деятельность человечества. С ними связаны как важнейшие достижения научно-технического прогресса, так и наиболее острые проблемы земной цивилизации: загадочная, полная драматизма история открытия, последующий прорыв практически во все сферы жизни от атомной энергетики и ракетно-космической техники до самых выдающихся достижений медицины и одновременно нарастающая тревога по поводу последствий этого вторжения. В настоящее время ясно только одно: широкому использованию соединений фтора – фторидов должна предшествовать систематическая и скрупулезная работа по углублению и расширению знаний об особенностях этого элемента, веществ и материалов на его основе, об их свойствах, реакционной способности и, что очень важно, о влиянии его на объекты окружающей среды, в том числе человека. Хотя такой тезис справедлив не только по отношению к фторидам, неординарность этой группы соединений делает его особенно острым и значительным. Целью статьи является первоначальное знакомство с фтором и его наиболее распространенными соединениями.

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Соединения фтора, встречающиеся в природе, были известны и использовались достаточно давно. Как обычно, трудно назвать, кто и когда впервые соприкасался с природными минералами фтора на практике. Вероятнее всего, это были древние металлурги и алхимики, добывающиеся понижению температуры плавления шлаков под действием фторида кальция. Название этого минерала – “флюорит” (от лат. флуоре – текущий) позднее отразилось в названии самого элемента “флюор” и, хотя это оказалось не вполне удачным и не отражало главных свойств элемента, сохранилось в большинстве мировых литературных источников. Интересно, что в русской химической литературе было принято название “фтор”, то есть “разрушающий”, и, таким образом, этот вариант представляется более удачным.

Получение соединений фтора, не содержащихся в природе, стало уже задачей химиков. Первым таким соединением был фтористый водород, водный раствор которого обычно называют плавиковой кислотой. Способность этой кислоты реагировать со стеклом используют и сейчас для его художественной обработки. Трудами К. Шееле и Г. Дэви было

установлено, что в состав плавиковой кислоты входит какой-то новый, чрезвычайно активный элемент. Нужно ли говорить о том, сколь интересным и важным было его выделение в свободном состоянии? Получение и изучение фтора породили целый каскад исследований и разработок, явились одним из ключевых моментов овладения атомной энергией, привели к созданию уникальных материалов.

Однако исследователи, работавшие над проблемой получения элементарного фтора, столкнулись с огромными трудностями. Более 100 лет продолжался этот научный подвиг, он стоил здоровья, а иногда и жизни многим выдающимся ученым. В шережке, безуспешно штурмовавшей эту вершину, стоят Томас и Георг Ноксы, П. Лайет, Д. Никле, Ж. Гей-Люссак, Г. Тенар, Г. Дэви, А. Лавуазье, Э. Фреми и даже М. Фарадей. Впрочем, слово “безуспешно” здесь не совсем уместно. Каждый опыт, пусть неудачный с точки зрения получения элемента, позволял что-то прояснить, отсеять одно из тупиковых направлений, провести совершенствование эксперимента. И когда А. Муассану в 1886 году удалось получить фтор электролизом безводного фторида водорода, славу этого открытия и звание лауреата Нобелевской премии 1906 года по праву должны разделять его предшественники.

Примечательно мнение по поводу научных открытий одного из гигантов науки — Эрнеста Резерфорда: “В природе нет явления, которое человек мог бы открыть внезапно. Наука продвигается шаг за шагом, и любой человек зависит от труда своих предшественников. Если вы услышали о внезапном и неожиданном открытии, прогремевшем как гром среди ясного неба, вы всегда можете быть уверены в том, что оно выросло под влиянием одних людей на других и именно это взаимное влияние открывает необычайные возможности прогресса науки. Наука зависит не от идей отдельного человека, а от объединенной мудрости тысяч людей, размышляющих над одной и той же проблемой, и каждый вносит свою небольшую лепту в великое здание знания, которое постепенно воздвигается”. Но отдадим должное и самому А. Муассану — около четверти века он упорно работал над проблемой открытия фтора, внес в достижения своих предшественников массу усовершенствований. В частности, он использовал на первый взгляд странные материалы, например медь, отличающуюся значительно большей реакционной способностью, чем ранее применяемые сплавы из тяжелых (и дорогих) платиновых металлов. Однако, реагируя с первыми порциями фтора, медь (а также никель и некоторые другие металлы) покрывается пленками чрезвычайно инертных фторидов, и это позволяет не только получать, но и хранить фтор под давлением в баллонах из этих материалов.

Несмотря на то что прошло уже более 100 лет с момента открытия фтора, метод А. Муассана

принципиально не изменился. В первой половине XX века инженеры-технологи, используя результаты А. Муассана, довели его метод до промышленных масштабов, сделали фтор доступным и недорогим продуктом. Среди них отметим Арго, Лебо и Дамьена, Кеди, И.В. Тананаева, Ю.А. Буслаева. Когда в 1943 году И.В. Курчатов возглавил в Советском Союзе проблему обогащения урана, производство фтора вышло на крупнотоннажный уровень и дало развитие другим областям использования этого элемента.

ФТОР И НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФТОРИДЫ

Фтор — газ, слегка окрашенный в желтый цвет, превращающийся при 85 К в жидкость желтого цвета, замерзающую при 55 К [1, 2]. На внешнем электронном слое у атома фтора находятся семь электронов, что в сочетании с малым атомным радиусом (0,64 Å) делает этот элемент чрезвычайно реакционноспособным. Тенденция к присоединению электрона у фтора рекордно высока. Это элемент с наибольшими электроотрицательностью (4,0 по шкале Л. Полинга) и потенциалом ионизации ($I_1 = 17,42$ эВ). Стандартный электродный потенциал фтора оценивается в 2,85 В. Наличие на разрыхляющих орбиталях молекулы фтора четырех электронов дополнительно понижает энергию связи F—F (~150 кДж/моль) и повышает его химическую активность по сравнению с кислородом (см. молекулярные диаграммы фтора и кислорода на рис. 1)¹.

Фтор окисляет молекулу воды



и практически все элементы реакции окисления сопровождаются значительным выделением энергии. С этим связана перспективность использования фтора и его некоторых соединений в качестве окислителей ракетных топлив. Неудивительно в этой связи, что Н. Бартлетту удалось получить первые соединения благородных газов именно с фтором. Очевидна теперь и безуспешность попыток получить элементный фтор путем вытеснения его каким-нибудь более сильным окислителем — такого окислителя нет. Не может находиться, естественно, свободный фтор и в природе, там могут быть представлены лишь его соединения — фториды.

Среди природных фторидов наиболее распространен фторид кальция CaF_2 , плавиковый шпат (флюорит). Быстрое развитие фторной промышленности, а также качественной металлургии привело к росту дефицита этого минерала. И хотя он остается главным сырьевым источником фтора и его соединений, ученые и инженеры работают над

¹ См. также статью Н.М. Витковской “Метод молекулярных орбиталей: Основные идеи и важные следствия”: Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 6. С. 58.

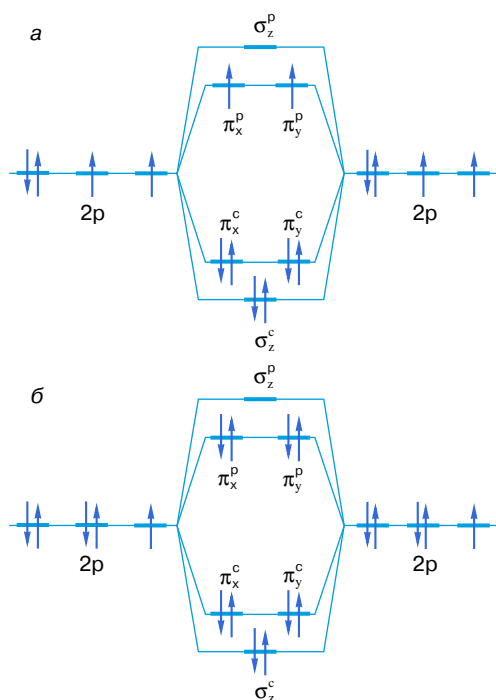
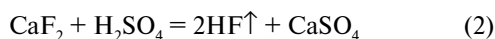


Рис. 1. Диаграмма МО для кислорода (а) и фтора (б)

освоением альтернативных природных минералов. Среди последних выделяются фосфориты и апатиты, содержащие около 3% фтора и перерабатываемые туковой промышленностью в очень больших масштабах. Выделяющиеся при этом летучие фторсодержащие соединения, а это главным образом фторид водорода HF и тетрафторид кремния SiF₄, улавливаются в виде кремнефтористоводородной кислоты H₂SiF₆, затем она превращается в соли или перерабатывается с выделением фторида водорода.

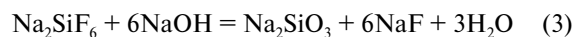
Способность фтора вступать в реакции практически со всеми элементами приводит к распространенности его неорганических соединений. По оценке А.А. Опаловского [3], только неорганических фторидов насчитывается несколько тысяч. Мы познакомимся лишь с некоторыми из них. Ключевой продукт – фторид водорода HF получают действием концентрированной серной кислоты на флюорит



Масштабы мирового производства фторида водорода около 1 млн т в год. Содержащиеся в природном минерале примеси диоксида кремния приводят к образованию SiF₄, очистка от которого ведется в колоннах с серной кислотой. Обычная чистота продукта 99,95%. Из неорганических фторидов большое значение для индустрии имеет также криолит Na₃AlF₆, являющийся, кстати, и одним из природных фторсодержащих минералов. Благодаря исполь-

зованию этого соединения фтора, а также фторида алюминия AlF₃ удалось освоить промышленное производство наиболее распространенного в природе металла – алюминия, сделать его дешевым и доступным.

Фториды щелочных металлов NaF и KF получают нейтрализацией плавиковой кислоты карбонатами или щелочным гидролизом фторидов кремния



Фториды металлов с крупными одновалентными катионами способны присоединять фторид водорода, образуя гидрофториды



при этом прочность последних растет по мере увеличения атомного радиуса металла и снижения *x*. В качестве примера можно привести полигидрофториды калия: KNH₂F₂, KNH₂F₃, KNH₃F₄, KNH₄F₅, методы получения, структура и свойства которых подробно описаны в [4].

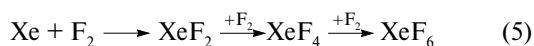
Заметное распространение получили соли борфтористоводородной кислоты – тетрафторобораты M(BF₄)_{*n*}, а также трехфтористый бор BF₃. Последний используют как катализатор в процессах органического синтеза, в частности при получении высокооктановых топлив [1]. Фторобораты – превосходные флюсы для пайки, компоненты электролитов для гальванотехники, перспективные теплоносители для атомных реакторов.

Отметим интересную группу фторидов азота – NF₃, N₂F₄, являющихся перспективными окислителями и фторирующими агентами, а также фторидов фосфора PF₅, гексафторофосфорную кислоту и ее соли HPF₆ и MePF₆. Из фторидов фосфора представляют интерес также промежуточные соединения – продукты замещения фтора в HPF₆ на кислород или гидроксил: монофторофосфорная кислота H₂PO₃F и дифторофосфорная HPO₂F₂, а также их соли. Na₂PO₃F используется, в частности, в составе зубных паст для профилактики кариеса.

Кислород образует с фтором дифторид OF₂, являющийся сильнейшим окислителем и составляющий альтернативу элементному фтору в качестве окислителя ракетных топлив. Широко известны соединения фтора с серой. Еще в 1902 году А. Муассаном был получен гексафторид серы SF₆. Гексафторид серы – идеальный диэлектрик, он все более широко используется в различных электротехнических устройствах – от мощных электрических прерывателей до микросхем [5]. Из химических свойств отметим чрезвычайно высокую стабильность SF₆. Довольно высокой стабильностью (кинетической устойчивостью) отличаются также фторсульфоновая кислота HSO₃F и ее соли, являющиеся распространенными фторирующими агентами в органическом синтезе. Элементы VII группы – галогены образуют с фтором группу соединений,

отличающихся высокой реакционной способностью. Наиболее распространены из них трифториды хлора и брома ClF_3 и BrF_3 — перспективные соединения для атомной и ракетной техники. Окислительная способность этих соединений позволяет переводить тетрафторид урана в UF_6 и проводить деление изотопов с целью производства топлива атомных электростанций, а также атомных боеприпасов.

Фтор — единственный элемент, способный к взаимодействию с инертными газами. Возникновение и развитие химии инертных газов начались с работ Бартлетта (1962 год), получившего $\text{O}_2^+ \text{PtF}_6^-$ путем взаимодействия кислорода с гексафторидом платины. Способность фтора стабилизировать высшие (нетипичные) степени окисления многих элементов была к тому времени известна. Хотя гексафториды типа PtF_6 , RuF_6 , RhF_6 , PuF_6 , AuF_6 термодинамически неустойчивы, они были выделены и достаточно хорошо изучены. Так как потенциал ионизации кислорода близок к потенциалу ионизации ксенона, Бартлетт высказал предположение о способности этого элемента взаимодействовать с PtF_6 , что впоследствии подтвердил экспериментально. Из фторидов благородных газов наиболее распространены фториды ксенона, образующиеся при прямом контакте реагентов:



Известны также дифторид криптона KrF_2 , различные оксифториды, оксиды, комплексные соединения. Наиболее распространены, естественно, фторидные соединения ксенона. Помимо перечисленных выше выделены и изучены XeOF_4 , MXeF_7 , M_2XeF_8 , ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{XeF}_6 \cdot 2\text{SbF}_5$, $\text{XeF}_6 \cdot \text{VF}_3$ и др.

Комплексные фториды заслуживают отдельного обсуждения. Обладая значительной донорной способностью, фторид-ион входит в состав внутренних координационных сфер многих комплексообразователей, при этом достаточно устойчивыми являются так называемые нетипичные комплексы, образуемые непреходными элементами. Стабилизация фторидов в процессе комплексообразования — распространенное явление, характерное для многих элементов, даже для благородных газов. Например, Rb_2XeF_8 и Cs_2XeF_8 являются уже достаточно устойчивыми и не разлагаются до температуры свыше 400°C . Вместе с тем наличие в составе фторокомплексов поляризующих внешнесферных катионов снижает их устойчивость. Например, фторокомплексы кислоты — борфтористоводородная и кремнефтористоводородная не существуют как индивидуальные соединения из-за мощного поляризующего влияния протона. Увеличение размеров внешнесферных катионов приводит к росту устойчивости комплексов, в том числе их термической устойчивости [6].

Интересную группу соединений представляют комплексные фториды лития, получившие распространение в преобразователях и накопителях энергии нового поколения — в литиевых батареях, суперконденсаторах и т.п. Нетривиальная способность этих солей растворяться в апротонных средах и проводить электрический ток в сочетании с их электрохимической стабильностью, пожаро- и взрывобезопасностью растворов в органических растворителях, более высокой электропроводностью и способностью к перезарядке источника по сравнению с альтернативными материалами делает их перспективными для практического использования. Не менее важным является и то обстоятельство, что растворы $\text{Li}\Theta\text{F}_x$ (где $\Theta = \text{V}, \text{As}, \text{P}$; $x = 4$ или 6) в апротонных средах проявляют необычные для проводников второго рода свойства: двухэкстремальный ход изотерм эквивалентной электропроводности, отрицательный температурный коэффициент электропроводности, синергетические эффекты. Эти явления связаны с высокой энергией сольватации частиц, а также, вероятно, с новым механизмом транспорта зарядов [7, 8]. Завершая обзор по неорганическим фторидам, следует упомянуть еще об одном важном для техники материале (соединении фтора и углерода) — фторированном графите $(\text{CF})_x$, который также используют в энергоёмких батареях в качестве катодного материала. Это соединение содержит связи $\text{C}-\text{F}$ и по этой причине может быть в равной степени отнесено не только к неорганическим, но и к органическим соединениям фтора.

ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

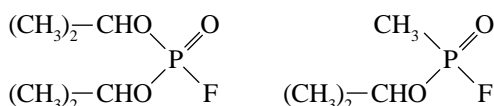
Зарождением и началом фторорганической химии многие авторы считают работы Ф. Свартса и Г. Шимана, относящиеся к началу XX века. В тот период путем замещения галогенов или аминогрупп в органических соединениях на фтор удалось получить некоторые фторуглеводороды. Но, по-видимому, первое фторорганическое соединение было получено известным российским химиком А.П. Бородиным, получившим фтористый бензоил путем взаимодействия хлористого бензоила с гидрофторидом калия.

Чрезвычайно важным в истории химии фторорганических соединений и вообще фтора был 1930 год, когда путевку в жизнь получили одни из наиболее распространенных в настоящее время фторпродуктов — фреоны, хладагенты для холодильных устройств. Эти соединения имели удобные температуры сжижения, были нетоксичны, негорючи, неагрессивны. Один из энтузиастов продвижения фреонов в холодильную технику — Т. Миджли продемонстрировал инертность фреона-12, дифтордихлорметана, CCl_2F_2 на конференции Американского химического общества оригинальным образом — он вдохнул его и затем погасил свечу, выдохнув фреон.

Фторорганические соединения начали производить во всевозрастающих количествах. Это были уже не только хладагенты, но и невоспламеняющиеся и незамерзающие жидкости для гидропередач, чрезвычайно устойчивые полимерные материалы с уникальными свойствами, лекарственные препараты, моющие средства, долговечные смазки, средства защиты растений, красители, компоненты искусственной крови и многое другое. Уникальные возможности фтора, пожалуй, в наиболее полной мере проявились в этой группе соединений, и только ограниченный объем статьи вынуждает говорить о них незаслуженно мало. Видимо, одним из наиболее крупнотоннажных продуктов фторорганической химии является фторопласт-4, или тефлон, устойчивость которого к агрессивным средам оценивается выше, чем у золота или платины. И это при наличии в его составе свыше 75% самого агрессивного из элементов – фтора. Широкий диапазон температур устойчивости, низкий коэффициент трения, прекрасные электроизоляционные свойства в дополнение к очень высокой устойчивости выдвигают этот материал для многих отраслей техники в разряд незаменимых.

ФТОР И ЭКОЛОГИЯ

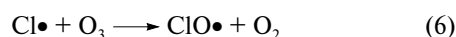
Особого внимания заслуживает влияние фтора и его соединений на окружающую среду, в том числе на человека. В поистине огромном диапазоне колеблется физиологическая активность фторидов. Чрезвычайно высокая устойчивость и полное отсутствие токсичности, с одной стороны, и хрестоматийные примеры мощнейших отравляющих веществ – с другой. Еще во время второй мировой войны были созданы боевые отравляющие вещества нервно-паралитического действия, представляющие эфиры монофторангидрида фосфорной кислоты – зарин и зоман.



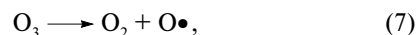
Сейчас фториды широко используются в медицине, растениеводстве и животноводстве [9]. С ними связывают перспективу лечения рака и регулирования наследственности, создание мощных психотропных средств, транквилизаторов и новых антибиотиков.

Но эта ситуация не столько радужна, сколько тревожна. Физиологическое действие фторидов практически не изучено. По мнению профессора Е. Кобаяси [9], организмы часто не отличают фтор от кислорода или водорода в органических соединениях и за счет этого “эффекта маскировки” он проникает в жизненно важные центры организма с опасной легкостью. Совершенно очевидно, что использованию сложных фторсодержащих препаратов должны предшествовать тщательные, многолет-

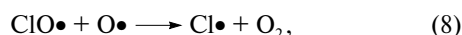
ние и скрупулезные работы по особенностям их влияния на живые клетки, процессы обмена, жизнь нуклеиновых кислот. Вот только один из уроков, которые фторидные соединения уже преподали человечеству. Увлечение фторсодержащими хладагентами и компонентами аэрозольных упаковок привело к появлению в атмосфере планеты значительных концентраций этих соединений. Напрямую они не влияют на растения, животных и человека. Однако высокая инертность позволяет им сохраняться в атмосфере, подниматься в ее верхние слои и там в условиях разрежения и жестких излучений соприкасаться с озоном. Озон – аллотропическая модификация кислорода – O_3 . Он формируется в верхних слоях атмосферы, образуя слой этого соединения – озоносферу. Молекулы озона поглощают жесткую солнечную радиацию – электромагнитное излучение с длиной волны менее 290 нм. Организмы растений и животных очень чувствительны к жестким лучам, вызывающим болезни крови, гибель клеток и всего организма. Озоновый слой тысячелетиями служил надежным щитом жизни на Земле, защищая ее поверхность от губительного излучения. Появление фреонов на больших высотах приводит к уничтожению и распаду озонового слоя. Вначале под действием жестких лучей от молекулы фреона отщепляется атом хлора $\text{Cl}\bullet$. Затем он взаимодействует с молекулой озона



Имеющиеся в озоносфере радикалы – атомы кислорода, образующиеся при диссоциации озона



взаимодействуют с $\text{ClO}\bullet$ по уравнению



в результате чего атомы хлора освобождаются и готовы к новому акту разрушения молекул озона. Специалисты считают, что один атом хлора в состоянии уничтожить около 100 тыс. молекул озона. Озоновый слой начинает уменьшаться. В полярных областях его осталось всего 30%, а в конце 1995 года над Антарктидой учеными впервые зафиксировано локальное полное исчезновение слоя озона – “озоновая дыра”. Человечество с тревогой следит за развитием ситуации. Многие страны уже приняли решение о прекращении производства фреонов, спешно ищут альтернативные заменители (ведь невозможно же обходиться без холодильной техники). Кстати, одной из альтернатив может быть использование фторорганических соединений, не содержащих хлора – перфторированных.

Даже сравнительно простые и более изученные неорганические фториды имеют свою специфику взаимодействия с человеком. Уже в начале века было известно, что недостаток фтора в организме при современных рационах питания вызывает появление кариеса. Это самая распространенная болезнь

человечества. Многочисленные работы медиков во всем мире отчетливо показывают корреляцию между недостатком фтора в питьевой воде и процентом заболеваемости кариесом и парадонтом, особенно у детей. Установлена даже ориентировочная граница минимума содержания фтора: 0,8–1,0 мг/л воды. Недостающий фтор восполняют фторированием воды, введением фторсодержащих препаратов в зубные пасты и эликсиры, выпуском таблеток с фторидами для детей.

Однако повышенное содержание фтора также крайне опасно. Возникают флюороз, разрушение костей, хромота, нарушение работы важных ферментов, остеосклероз, заболевание почек, нарушение функций воспроизводства потомства, глазные и нервные болезни. Государственный стандарт на питьевую воду ограничивает верхний предел содержания фтора в ней на уровне 1,5 мг/л. В столь узком диапазоне концентраций не находится ни один элемент Периодической системы. Отсюда чрезвычайно важной является роль фторидного мониторинга, полного и всеобъемлющего. Ведь источников выбросов фторидов в окружающую среду в промышленно развитых странах более чем достаточно. Некоторые исследователи ставят этот элемент на второе-третье место среди загрязнителей атмосферы [10]. Источниками выбросов фторидов служат металлургическое производство, электросварка, производство удобрений, алюминия, эмалевое производство, отдельные виды получения стекол, обработка хрусталя, получение хладагентов, пластмасс, обогащение урана, нанесение покрытий и многое другое, без чего человечество обойтись уже не может. Следует всегда помнить, что научно-технический прогресс в любой области знаний должен сопровож-

даться серьезными исследованиями последствий этого прогресса. Примеры из области химии фтора достаточно поучительны.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.
2. *Саймонс Д.* Фтор и его соединения. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 495 с.
3. *Опаловский А.А.* На краю Периодической системы. М.: Химия, 1985. 220 с.
4. *Опаловский А.А., Федотова Т.Д.* Гидрофториды. Новосибирск: Наука, 1973. 147 с.
5. *Исикава Н., Кобаяси Е.* Фтор: Химия и применение. М.: Мир, 1982. 276 с.
6. *Давидович Р.Л.* Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III–V групп. М.: Наука. 1976. 283 с.
7. *Плахотник В.Н., Товмаш Н.Ф., Ковтун Ю.В.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292, № 6. С. 1426.
8. *Плахотник В.Н., Товмаш Н.Ф., Мишустин А.И. и др.* // Электрохимия. 1988. Т. 24, № 7. С. 964.
9. *Исикава Н.* Новое в технологии соединений фтора. М.: Мир, 1984. 591 с.
10. *Гудериан Р.* Загрязнение воздушной среды. М.: Мир, 1979. 225 с.

* * *

Владимир Николаевич Плахотник, профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой химии Днепропетровского государственного технического университета железнодорожного транспорта. Область научных интересов: неорганическая и физическая химия фторидов, кинетика, теория растворов. Автор свыше 200 научных статей.