

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФТОРИДЫ

Е. И. АРДАШНИКОВА

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

## INORGANIC FLUORIDES

E. I. ARDASHNIKOVA

*Superlight alloys – fluxes and high temperature superconductors – are in close relationship with inorganic fluorides. It is shown that their chemical activity, crystal structure and other properties dramatically depend on fluorine atomic structure and on characteristics of chemical bonds in fluorides. The main problems of experimental work with fluorides are discussed. The modern branches of their practical use are considered.*

*На примере неорганических фторидов показано определяющее влияние строения атома и характера химической связи на реакционную активность, кристаллическую структуру и другие свойства соединений. Обсуждаются проблемы экспериментальной работы с фторидами. Рассмотрены современные области использования фторидов.*

Многогранна химия фтора, многочисленны области его применения, но саму сущность его свойств раскрывают его имена: латинское название элемента “fluogine” переводится как “текучий”, а в греческом языке “фтор” (название, используемое и в русской научной литературе) означает “разрушающий”.

Действительно, за несколько веков до получения французским химиком Анри Муассаном в 1886 году простого вещества  $F_2$  соединение фтора  $CaF_2$  (плавиковый шпат или флюорит) применяли при выплавке металлов из руд. При этом использовали способность флюорита понижать температуру плавления руды, а также увеличивать текучесть расплава. И современную металлургию, и металлообработку невозможно представить без соединений фтора, применяемых в качестве флюсов.

Знакомство со свойствами простого вещества, самого активного представителя ряда галогенов (а следовательно, и всех неметаллов вообще), фтора и многими его неорганическими соединениями (фтороводородом, фторидами металлов, фторидами инертных газов) не позволяет забывать его русское название – “разрушающий”. Большие трудности возникают при выборе материалов для проведения экспериментальной работы или при промышленном использовании этих агрессивных, всеразрушающих веществ. Особые требования предъявляются к соблюдению техники безопасности при этих работах.

#### ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И РЕАКЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ

Фтор обладает следующими особенностями, оказывающими определяющее влияние на химию его соединений:

- малый размер ( $R_{ат} = 0,64 \text{ \AA}$ ,  $R_{ион} = 1,33 \text{ \AA}$ ),
- самая высокая электроотрицательность (4 по шкале Л. Полинга),
- большая величина (по сравнению с кислородом и другими атомами) сродства к электрону  $F + e^- \rightarrow F^-$

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

( $327,8 \pm 0,2$  кДж/моль) является сравнительно небольшой для ряда галогенов,

- очень высокое значение энергии ионизации  $F \longrightarrow F^+ + e^-$  ( $I_1 = 1681,04 \pm 0,15$  кДж/моль).

Среди многообразия неорганических фторидов можно найти примеры соединений с различными типами химической связи. Наиболее значительную группу неорганических фторидов составляют фториды металлов с преобладанием ионного характера связи (фториды щелочных, щелочноземельных металлов, трифториды лантанидов и актинидов, а также моно- и дифториды *d*-элементов). Ионность связи объясняется существенной разницей в электроотрицательностях атомов фтора и этих металлов. Ионные фториды характеризуются высокими значениями энергии кристаллической решетки. Эти фториды малолетучи и имеют высокие температуры плавления и кипения. Например, температура плавления KF равна  $856^\circ\text{C}$ ,  $\text{LaF}_3$  —  $1493^\circ\text{C}$ ,  $\text{DyF}_3$  —  $1154^\circ\text{C}$ ; температура кипения  $\text{CaF}_2$  —  $2630^\circ\text{C}$ , трифторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) —  $2000$ – $2500^\circ\text{C}$ .

Растворимость ионных фторидов металлов в воде весьма разнообразна, но все они полностью диссоциированы (сильные электролиты). Рекордно высокую растворимость имеет  $\text{SbF}_3$  —  $492,4$  г на  $100$  г воды при  $25^\circ\text{C}$ , минимальная растворимость ( $<0,25$  мг/л) у  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ .

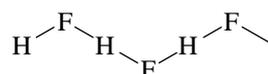
Довольно представительна группа фторидов с ковалентной связью: ковалентная неполярная связь в молекуле  $\text{F}_2$  и ковалентная полярная связь  $\text{Э}-\text{F}$ , где  $\text{Э}$  — неметалл. К таким соединениям относятся, например, фториды и оксофториды галогенов, фториды кислорода и инертных газов. Соединения с ковалентной связью легко летучи и имеют низкие температуры плавления и кипения, например:  $\text{F}_2$  —  $219,7^\circ\text{C}$  и  $-188,2^\circ\text{C}$ ,  $\text{ClO}_3\text{F}$  —  $146,0^\circ\text{C}$  и  $-46,7^\circ\text{C}$ ,  $\text{NF}_3$  —  $206,8^\circ\text{C}$  и  $-129,0^\circ\text{C}$  соответственно.

Малый размер атома фтора существенно влияет на свойства фтора и фторидов. Например, энергия диссоциации молекулы фтора составляет  $154,8 \pm 2,1$  кДж/моль, что существенно меньше, чем у других галогенов, то есть прочность связи  $\text{F}-\text{F}$  крайне невелика. Высокая реакционная активность  $\text{F}_2$  связана с легкостью разрыва связи  $\text{F}-\text{F}$ . Сопоставление величин сродства к электрону и энергии ионизации наглядно демонстрирует, почему атом фтора в химических соединениях практически всегда заряжен отрицательно. Фтор является самым активным окислителем среди простых веществ. Он реагирует практически со всеми веществами: либо просто при соприкосновении (со вспышкой или взрывом) с  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ , либо при дополнительной активации (температура, ультрафиолетовое облучение, катализаторы), например с метал-

лами Ag, V, Ti, Cr и даже с неметаллами  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Xe. При активации молекулярного фтора может образовываться атомарный фтор, реакционная активность которого, естественно, выше. Атомарный фтор легко образуется и при разложении других соединений фтора. Благодаря этому они существенно превосходят фтор по реакционной способности (например,  $\text{KrF}_2$  и  $\text{O}_2\text{F}_2$ ).

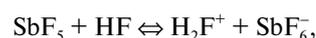
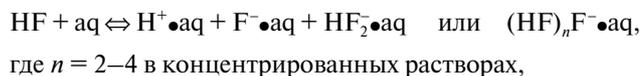
Ключевой особенностью химии фтора является наличие прочных водородных связей  $\text{H}\cdots\text{F}$  во многих его соединениях. Именно здесь проявляется сочетание малого размера и высокой электроотрицательности фтора, наличие неподеленных электронных пар. Например, на свойства фтороводорода во всех агрегатных состояниях в значительной степени влияет ассоциация его молекул за счет образования водородных связей.

В кристаллическом HF атомы H расположены почти посередине прямых, соединяющих соседние атомы фтора (водород несколько смещен по отношению к прямой  $\text{F}-\text{F}$ , длина связи  $\text{H}-\text{F}$   $0,92$ – $0,95$  Å, длина связи  $\text{H}\cdots\text{F}$   $1,0$ – $1,5$  Å, угол  $\text{F}-\text{F}-\text{F}$  составляет  $120,1^\circ$ ):



Ассоциация молекул сказывается на увеличении (по сравнению с другими галогеноводородами) таких параметров, как температура плавления ( $-83,36^\circ\text{C}$ ) и температура кипения ( $19,69^\circ\text{C}$  при  $1$  атм).

Средняя степень ассоциации молекул HF в жидком состоянии близка к 6. В паре фтористый водород также ассоциирован, причем наиболее устойчивыми в области температур ниже  $56^\circ\text{C}$  являются гексамеры  $(\text{HF})_6$ , хотя спектроскопическими и расчетными методами установлено существование ассоциатов  $(\text{HF})_n$ , где  $n = 2$ – $12$  (в том числе и с циклической структурой при  $n = 3$ – $6$ ). При  $56^\circ\text{C}$  и давлении до  $65$  кПа в паре преобладают димеры. Наличие прочных водородных связей  $\text{H}\cdots\text{F}$  наблюдается также при образовании гидрофторидов ( $\text{NaHF}_2$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  — кислых солей фтористоводородной кислоты), гидратов фтороводорода (например,  $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  с температурой плавления  $-36^\circ\text{C}$  устойчив даже в газовой фазе), в процессах электролитической диссоциации (растворитель вода или жидкий HF), самоионизации:



Реакционная активность фтороводорода (газообразного и жидкого) по отношению ко многим простым

веществам (щелочным и щелочноземельным металлам, лантанидам, актинидам, Al, Ga, In, B, Si, P и др.) и оксидам (кроме CO, CO<sub>2</sub>, NO) очень высока.

Одним из объяснений этих активных, практически необратимых взаимодействий являются свойства продуктов реакций: высокая термодинамическая устойчивость фторидов металлов с преимущественно ионным характером связи или высокая летучесть соединений с преимущественно ковалентным характером связи (BF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>, PF<sub>5</sub>).

Влияние характера химической связи на свойства соединений интересно проследить еще на одном примере из химии фторидов. В ряду фторидов урана UF<sub>3</sub>, UF<sub>4</sub>, UF<sub>5</sub>, UF<sub>6</sub> происходит уменьшение ионной составляющей и увеличение ковалентного вклада в химическую связь U–F. В этом же ряду уменьшаются температуры плавления фторидов, которые составляют соответственно ~1500, 1036, 348 и 64°C.

Увеличение ковалентного вклада в химическую связь, например для дифторидов элементов второй группы Ba, Sr, Ca, Mg, Be, вызывает не только понижение температуры плавления от 1353°C у BaF<sub>2</sub> до у BeF<sub>2</sub>, но и способность образовывать стекло. При стеклообразовании за счет “замораживания” структуры расплава в твердой фазе отсутствует дальний порядок (как в кристалле) при сохранении ближнего порядка (тетраэдры [BeF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> во фторобериллатных стеклах). Стеклообразованию способствует и структурное разнообразие, например почти одинаковая устойчивость различных координационных полиэдров во фторцирконатных стеклах (координационные числа 6 и 7) или различная стыковка полиэдров во фторфосфатных стеклах. Более высокая степень ионности связи во фторидных стеклах по сравнению с оксидными способствует большей упорядоченности структурной сетки и соответственно уникальным оптическим свойствам: минимальным значениям показателей преломления, максимальной дисперсии, узким полосам люминесценции ионов-активаторов.

Даже связь металл–металл можно обнаружить в неорганических фторидах, например в Hg<sub>3-8</sub>SbF<sub>6</sub> или в Ag<sub>2</sub>F. Правда, за электропроводность в данных соединениях ответствен не фтор, а наличие протяженных кластеров –Hg–Hg– или –Ag–Ag–. В рассмотренном примере Hg<sub>3-8</sub>SbF<sub>6</sub> фторид-ионы являются лигандами комплексного иона [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Примеров комплексных фторсодержащих ионов очень много: [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Фторид-ион, имеющий четыре неподеленные электронные пары, является донором электронов при образовании ковалентной связи в координационных (комплексных) соединениях по донорно-акцепторному механизму. Благодаря малому размеру лиганда и высокой донорной активности фторидные

комплексы обладают высокой устойчивостью и высокими координационными числами (количеством ближайших соседей во внутренней координационной сфере), например [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [ZrF<sub>7</sub>]<sup>3-</sup>, [ReF<sub>8</sub>]<sup>-</sup>.

В рядах галогенидных комплексов металлов [MHal<sub>n</sub>]<sup>m-</sup>, где Hal = F–I (за исключением элементов подгруппы меди и цинка), наиболее устойчивыми являются фторидные.

Благодаря высокой устойчивости [FeF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> многие качественные реакции на катионы Fe<sup>3+</sup> (например, реакция с роданид-ионами) не показывают его наличия, так как происходит так называемый эффект маскировки иона Fe<sup>3+</sup> ( $K_{\text{ст}}[\text{FeF}_6]^{3-} \sim 10^{16} > K_{\text{ст}}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} \sim 10^3$ ).

Фторсодержащие комплексы образованы центральными атомами в различных степенях окисления: [Be<sup>II</sup>F<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [B<sup>III</sup>F<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Hf<sup>IV</sup>F<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [P<sup>V</sup>F<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Очень часто центральный атом этих комплексов находится в высших неустойчивых, иногда максимально возможных для данного элемента степенях окисления. Стабилизация происходит благодаря экранирующему действию небольшого фторидного лиганда и достаточно высокой величине сродства к электрону. Окислить F<sup>-</sup> до F<sub>2</sub> химическим путем даже сильным окислителем невозможно. Это можно сделать только при помощи электрического тока (электролиз). Поэтому F<sup>-</sup> может стабилизировать максимальные степени окисления элементов в виде комплексных ионов CuF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, CoF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, XeOF<sub>3</sub><sup>+</sup> или бинарных соединений (ReF<sub>7</sub>, PdF<sub>6</sub>, AuF<sub>5</sub>, TbF<sub>4</sub>). Разумеется, подобное “стабилизированное” соединение является сильнейшим окислителем.

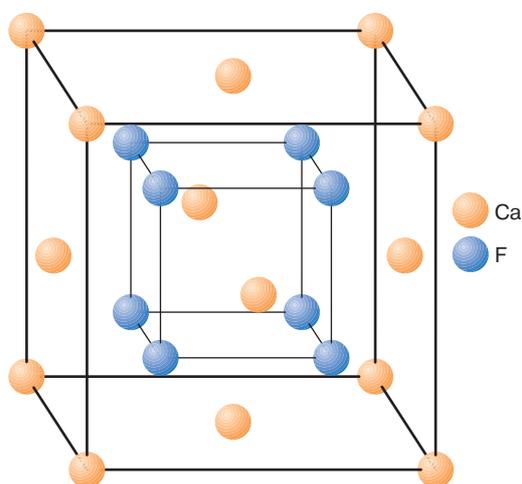
### КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ

Различный характер химической связи в неорганических фторидах проявляется не только в различной реакционной активности, но и сказывается на строении кристаллических фаз. Кристаллические структуры неорганических фторидов крайне разнообразны. Часто в кристаллах присутствуют октаэдрические группировки (MF<sub>6</sub>), сочлененные различным образом. Могут существовать и группы с более высокими координационными числами. Довольно широко распространена структура минерала флюорита CaF<sub>2</sub>. Этот структурный тип встречается часто среди дифторидов щелочноземельных элементов, высокотемпературных модификаций оксофторидов РЗЭ, бинарных фторидов щелочных металлов и РЗЭ и как фрагмент многих слоистых кристаллов. В кристаллохимии для обозначения таких фрагментов существует термин “флюоритоподобный слой”.

На рис. 1 приведена структура флюорита, а на рис. 2 показаны образцы природного CaF<sub>2</sub> и его обработанные кристаллы. Многие кристаллы флюорита окрашены за

счет дефектов кристаллической решетки или примесных центров окраски.

В кристаллической структуре флюорита (ионный кристалл) межатомные расстояния М–F практически одинаковы. Таким образом, количество ближайших соседей (координационное число) у атома металла равно 8, а у фтора – 4. Параметры кубической ячейки  $\text{CaF}_2$   $a = 5,438 \text{ \AA}$ . Очевидно, что описанная структура флюорита достаточно рыхлая, она содержит пустоты, например в центре кубической ячейки или в середине ребра, то есть может включать в себя избыточные (внедренные) атомы. Во флюорите могут быть дефекты и другого типа – незаполненные регулярные позиции (вакансии). Описанные точечные дефекты и их более сложные сочетания способствуют высокой подвижности



**Рис. 1.** Структура флюорита  $\text{CaF}_2$



**Рис. 2.** Образцы природного флюорита и его обработанные кристаллы. Фотография из книги В. Шумана "Мир камня" (М.: Мир, 1986. Т. 2)

ионов фтора. Вещества со структурой флюорита легко переходят в состояние, характеризующееся суперионной проводимостью, которую можно увеличить регулируя концентрацию дефектов структуры.

Еще один пример кристаллической структуры – структура соединения  $\text{XeF}_2$ , которое впервые было получено в 1962 году и наряду с соединениями  $[\text{XeF}][\text{PtF}_6]$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$  открыло новую главу в химии фторидов и инертных газов. На рис. 3 показаны первые синтезированные кристаллы фторидов ксенона, полученные взаимодействием газообразных ксенона и фтора под действием УФ-облучения. В кристаллической ячейке дифторида ксенона (рис. 4) можно выделить линейные фрагменты F–Xe–F, межатомные расстояния Xe–F в которых существенно меньше, чем расстояния Xe–F между соседними фрагментами.  $\text{XeF}_2$  имеет молекулярную кристаллическую структуру. При комнатной температуре это кристаллическое белое вещество, легко возгоняющееся и плавящееся (температура плавления составляет  $129^\circ\text{C}$ ). Выше  $350^\circ\text{C}$  разлагается на Xe и  $\text{XeF}_4$ .

### ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ РАБОТЫ С ФТОРИДАМИ

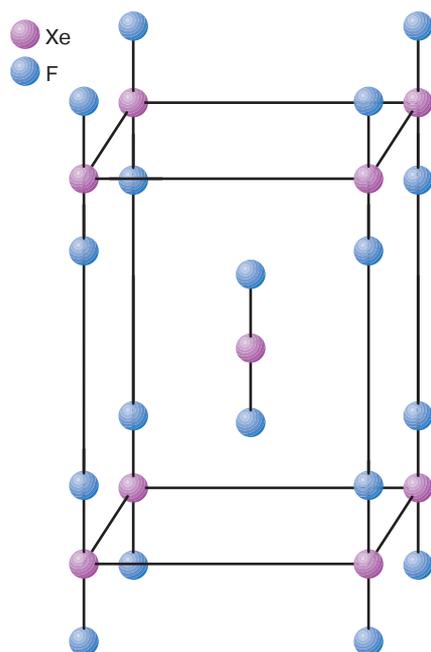
Особая агрессивность фтора и ковалентных фторидов уже отмечена ранее, но даже при работе с менее реакционноактивными фторидами металлов возникают проблемы. Прежде всего это связано с легкостью протекания гидролиза и пирогидролиза. Гидролиз некоторых фторидов протекает практически полностью:



Соли фтористоводородной кислоты подвергаются гидролизу не только в растворе, но и при взаимодействии

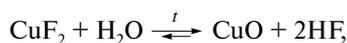


**Рис. 3.** Первая фотография кристаллов фторидов ксенона, полученных в Аргоннской национальной лаборатории (Argonne National Laboratory) США (рисунки из [5])



**Рис. 4.** Структура дифторида ксенона

с парами воды при повышенной температуре — пиро- гидролизу. Для этого процесса достаточно даже следов адсорбированной влаги, имеющих практически в любом порошкообразном образце. Пирогидролиз (обратимый процесс) протекает с выделением HF:



где Ln — PЗЭ, La, Y.

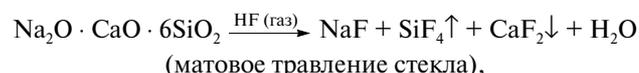
Таким образом, проблема получения фторидов, не содержащих примеси кислорода (в виде адсорбированной или кристаллогидратной воды или продуктов пирогидролиза), и контроля за протеканием пирогидролиза стоит очень остро. Чаще всего с фторидами работают в сухом боксе или тщательно осушенной газовой среде.

Наличие примеси кислорода во фторидах резко меняет их химические и физические свойства — понижает температуры плавления и перехода в высокотемпературные модификации (например, у трифторидов PЗЭ), стабилизирует неустойчивые модификации (например, фазу высокого давления у  $\text{VF}_3$ ). Иногда даже возникают ошибки при поиске новых фаз. Так, обнаруженный в твердом виде монофторид висмута оказался оксофторидным образцом. На самом деле он существу-

ет в газообразной фазе и диспропорционирует при охлаждении:  $3\text{BiF}_{\text{газ}} \longrightarrow 2\text{Bi}_{\text{тв}} + \text{BiF}_{\text{зтв}}$ .

Другой экспериментальной проблемой является практическая неразличимость ионов  $\text{F}^-$  и  $\text{O}^{2-}$  (или  $\text{OH}^-$ ) в твердых фазах. Возможность частичного замещения фтора на кислород связана с близостью ионных радиусов ( $R_{\text{O}^{2-}} = 1,36 \text{ \AA}$ ), электронных конфигураций, электроотрицательностей атомов фтора и кислорода. При помощи рентгеноструктурного анализа различить атомы фтора и кислорода не удается из-за близости факторов атомного рассеяния. Наиболее надежным способом распознавания является метод нейтронографии.

Третьей серьезной экспериментальной проблемой является выбор материалов аппаратуры, так как помимо агрессивности фторидов всегда существует опасность образования в системе фтороводорода (как продукта гидролиза или пирогидролиза). Поэтому с фторидами никогда не работают в стеклянной посуде:

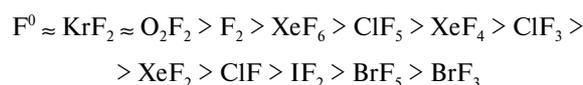


Медь, никель, платина, тефлон — основные материалы аппаратуры при работе с фторидами. Достаточно устойчивы при работе с фторидами также изделия из графита и стеклоуглерода.

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Разнообразие свойств фторсодержащих неорганических соединений, вытекающее из характера химической связи и соответственно прочности их кристаллических решеток или молекул (для жидких и газообразных веществ) требует и разнообразного подхода при выборе методов синтеза.

Фторирование сложных веществ можно подразделить на окислительное (с изменением степени окисления) и неокислительное. В качестве окислительных фторирующих агентов могут использоваться смеси веществ фторагент + окислитель (например,  $\text{NH}_4\text{F} + \text{O}_2$ ) или фторидные соединения, являющиеся окислителями. Одним из самых мощных фтороокислителей является атомарный фтор. Бинарные фтороокислители можно по их окислительной активности расположить в следующей последовательности:



В качестве фторирующих агентов в восстановительной и инертной атмосфере используют HF,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,

KF, NH<sub>4</sub>NF<sub>2</sub>, KNF<sub>2</sub>, MF<sub>2</sub> (M = Pb, Zn, Cu, Cd, Ca), MF<sub>3</sub> и MOF (M = Bi, PЗЭ), VF<sub>3</sub> и KBF<sub>4</sub>, продукты термического разложения фреона, тефлона и др.

При попытках синтеза фторсодержащих высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) из оксидных соединений использовали следующие методы, приведенные ниже.

### Методы введения фтора в ВТСП

Метод	Фторирующий агент, условия
Твердофазный	BaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub> LnF <sub>3</sub> , LnOF, BiOF CuF <sub>2</sub> , CuF <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O (проводится при температурах синтеза оксидных ВТСП)
Газофазный	F <sub>2</sub> (20 ≤ t ≤ 450°C) NF <sub>3</sub> (20 ≤ t ≤ 300°C) ClF <sub>3</sub> (250 ≤ t ≤ 350°C) NH <sub>4</sub> NF <sub>2</sub> → HF Фреон
Ионная имплантация	Поток ионов F <sup>-</sup> (120–150 КэВ, 10 <sup>12</sup> –10 <sup>15</sup> ион/см <sup>2</sup> )
Радиационное фторирование	F <sub>2</sub> + облучение γ-квантами ( <sup>60</sup> Co)
Твердофазное электрохимическое фторирование	Ионы F <sup>-</sup> в электролитической ячейке
Сочетание газо- и жидкофазного	XeF <sub>2</sub> (200–400°C)

Далеко не все эти попытки увенчались успехом, так как фторсодержащие ВТСП являются метастабильными фазами, легко распадающимися с выделением термодинамически устойчивых флюоритных фаз BaF<sub>2</sub>, LnOF. Синтез подобных метастабильных фаз возможен методами “мягкой химии” – при относительно низких температурах из высокоактивных (например, мелкодисперсных) оксидных фаз. Существенное значение при синтезе оказывает предварительная подготовка оксидной фазы.

Кристаллический дифторид ксенона – удобный фторокислительный агент “мягкой химии”, который легко дозировать и использовать для синтеза в лабораторных условиях. Например, с его помощью на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ были синтезированы ВТСП-фазы YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub> (T<sub>C</sub> = 94 K), SrCu(O,F)<sub>4+δ</sub> (T<sub>C</sub> = 46 K) и фторидные комплексы Cs<sub>3</sub>LnF<sub>7</sub> (Ln = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Tm), MAgF<sub>3</sub> (M = Na–Cs). Рабочие температуры при фторировании 250–400°C. Основными проблемами при экспериментальной работе с дифторидом ксенона являются его гидролиз и летучесть. Поэтому XeF<sub>2</sub> тщательно предохраняют от влаги – хранят в тефлоновых, герметично закрытых банках в эксикаторах или сухих боксах с

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Синтезы с участием XeF<sub>2</sub> проводят в запаянных медных ампулах или герметично закрытых никелевых контейнерах.

### ФТОРИРОВАНИЕ – ИНСТРУМЕНТ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Наличие фтора (или его введение) в составе соединения позволяет проводить физико-химические исследования, недоступные при его отсутствии.

При исследовании строения химических соединений или изучении подвижности анионов часто используется метод ЯМР (ядерного магнитного резонанса) на атомах <sup>19</sup>F.

Для изучения поведения некоторых лекарств в организме человека используют метод радиоактивных меток с изотопом <sup>18</sup>F (период полураспада 110 мин).

Одним из интересных способов исследования строения одного из ртутьсодержащих ВТСП<sup>1</sup> явилось замещение части кислорода на фтор (с помощью XeF<sub>2</sub>). С момента получения этих ВТСП (на нашей кафедре в 1993 году) исследователями оживленно обсуждалась форма вхождения кислорода в структуру: в виде аниона O<sup>2-</sup> или O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Замещение кислорода в одной из позиций на фтор с соотношением 1 атом кислорода на 2 атома фтора сохранило максимальное T<sub>C</sub> и однозначно указало на соотношение зарядов анионов 1 : 2, то есть в исходных соединениях кислород находился в форме аниона O<sup>2-</sup>.

Ионные радиусы почти всех металлов рассчитаны из экспериментально изученных структур ионных фторидов (таблица Шеннона и Прюитта).

### ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФТОРИДОВ

Можно выделить три основных направления использования фторидов в металлургии.

- Получение металлов из фторидов: бериллия из BeF<sub>2</sub> (магнийтермия), алюминия из расплава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (электролиз), циркония (гафния) из ZrF<sub>4</sub> (HfF<sub>4</sub>) (кальцийтермия) или K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> (K<sub>2</sub>HfF<sub>6</sub>) (электролиз), тантала из K<sub>2</sub>TaF<sub>4</sub> (электролиз).
- Извлечение металлов (Be, Sc, Th, Zr и др.) из руд в виде фторидных соединений (например, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>).
- Разделение металлов при их совместном присутствии в руде: Nb и Ta – различная растворимость образующихся в одинаковых условиях K<sub>2</sub>NbOF<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>,

<sup>1</sup> Ртутьсодержащие ВТСП имеют наиболее высокую (на настоящий момент) температуру перехода в сверхпроводящее состояние (T<sub>C</sub> = 138 K).

Be и Al – различная растворимость  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,

Zr и Hf – различная растворимость  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{HfF}_6$ .

Наиболее крупнотоннажное производство легкого металла алюминия базируется на фторидной технологии, так как расплавленная смесь, электролизом которой при  $950^\circ\text{C}$  получают на катоде алюминий, в основном состоит из криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (87–90%), а также содержит флюорит  $\text{CaF}_2$ , фторид алюминия и оксид алюминия (бокситы). Отдельно взятые компоненты этой смеси плавятся при очень высоких температурах (температура плавления  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$   $1000^\circ\text{C}$ , температура плавления  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $2050^\circ\text{C}$ ), а смесь двух основных составляющих (82%  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  + 18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) плавится всего лишь при  $935^\circ\text{C}$  (эвтектическая точка *e*) в соответствии с фазовой диаграммой системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5). Таким образом, применение не чистого оксида алюминия, а использование криолита и добавки флюорита и фторида алюминия понижает температуру плавления смеси, то есть добавки играют роль флюса.

При выплавке стали (бессемеровский способ), а также в цветной металлургии используются флюсующие добавки флюорита и фторидов щелочных металлов. При сварке или пайке металлов также необходимы флюсы, очищающие соединяемые поверхности от оксидных пленок. Такие флюсы часто имеют в своем составе фториды  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{KHF}_2$ , фториды щелочных металлов. Фторсодержащие материалы используются в электронике и лазерной технике (твердые электролиты, катодные материалы, стеклообразные и кристаллические фторидные матрицы, содержащие *d*- и *f*-элементы в качестве центров люминесценции).

Для нужд атомной техники используются легко летучий  $\text{UF}_6$  (при разделении изотопов  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ ), раствор  $\text{UF}_4$  в расплаве  $\text{LiF}$ – $\text{BeF}_2$  (как ядерное топливо и теплоноситель),  $\text{LiF}$  (как материал термолюминесцентных дозиметров). В ракетной технике создаются

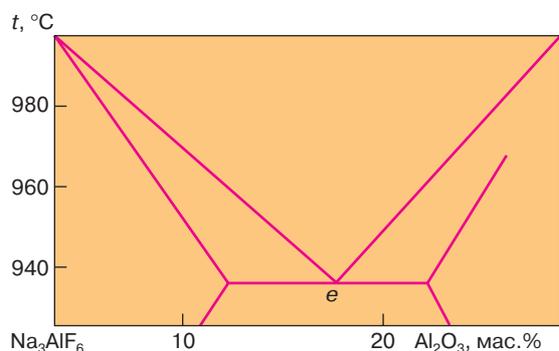


Рис. 5. Фрагмент фазовой диаграммы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$

новые окислители ракетного топлива на основе фтор-окислителей. Большие количества фторидов потребляет стекольная и керамическая промышленность для понижения температуры плавления, получения непрозрачных стекол, эмалей и глазури, полировки, нанесения надписей и матового травления стекла. В последние годы изучается перспективность волоконных световодов из фторцирконатных (фторгафнатных) стекол. Неорганические фториды в сельском хозяйстве применяются в качестве инсектицидов, фунгицидов, гербицидов и дефолиантов ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , фторофосфаты). Биологическая роль соединений фтора в жизни человека связана с участием фтора в формировании и росте зубов, костей (содержащих фторфосфат кальция), в углеводном и фосфорно-кальциевом обмене, в активизации некоторых ферментов. Неорганические фториды используются и как противокариесные добавки к зубным пастам.

Хотя статья посвящена неорганическим фторидам, невозможно не упомянуть область химической промышленности, в которой используется основное количество фторирующих агентов – производство фтороорганических продуктов: фреонов, фторуглеродов (фторопластов и фторкаучуков), медикаментов, красителей, компонентов искусственной крови, смазок, покрытий и др. Об этом, а также об экологических проблемах подробно рассказано в статье В.Н. Плахотника “Фториды вокруг нас” (Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 2. С. 95).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Опаловский А.А.* На краю Периодической системы. М.: Химия, 1985. 224 с.
2. *Раков Э.Г.* Химия и технология неорганических фторидов. М.: МХТИ, 1990. 162 с.
3. *Фадеева Е.Е., Ардашникова Е.И., Поповкин Б.А., Борзенкова М.П.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. С. 389–398.
4. *Киселев Ю.М.* // Координац. химия. 1997. Т. 23, № 2. С. 83–91.
5. Celebration Volume to Commemorate the Centenary of the Isolation of Fluorine by Henry Moissan on 26th June, 1986 // J. Fluorine Chem. 1986. Vol. 33. 399 p.

Рецензенты статьи А.Р. Кауль, Г.В. Лисичкин

\* \* \*

Елена Иосифовна Ардашникова – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета МГУ. Область научных интересов – физико-химический анализ, направленный синтез и исследование кристаллических и стеклообразных материалов на основе фторидов, оксофторидов, фторсульфидов металлов. Автор более 80 научных публикаций, учебных пособий и авторских свидетельств.