

rinsnog ili otpadnog proizvoda (obično također pužni transporter ili, pak, obični ispusni priključak). Izmjena topline između tih aparata i okoline, nužna za odvijanje procesa u njima, općenito se izvodi direktno, npr. toplina im se može privoditi izgaranjem ulja za loženje, a od njih odvoditi isparavanjem vode u fluidiziranim slojevima.

Na sl. 9 shematski su prikazane dvije vrste aparata iz ove skupine. To su tzv. aparati s jednim fluidiziranim slojem (sl. 9 a) i aparati s više fluidiziranih slojeva (sl. 9 b). Prvi zadovoljavaju za izvođenje većine nekatalitičkih procesa. Drugi mogu biti potrebni u slučajevima gdje treba ostvariti neku od prednosti protustrujnog toka postignutog konstrukcijom tih aparata. Tada je za proces potrebno više fluidiziranih slojeva i za tu svrhu aparat je podijeljen u potreban broj zona.

Jedan od takvih slučajeva jeste, kad je zbog odvijanja reakcije na vrlo visokim temperaturama, potrebno ekonomično iskorištenje topline. Tada je u aparatu osim zone s fluidiziranim slojem koji se grije potrebna još zona s fluidiziranim slojem za predgrijavanje čvrste tvari koja ulazi u proces vrućim plinovima i zona s fluidiziranim slojem za predgrijavanje plinova koji ulaze u proces vrućom čvrstom tvari iz grijane zone. Na taj način rekuperira se dio topline plinova i čvrste tvari koji bi inače za proces beskorisno otpao.

Druga dva slučaja, kad su potrebni aparati za fluidizaciju s više fluidiziranih slojeva, jesu kad se traži vrlo čist čvrsti ili plinoviti proizvod, ili kad je, da bi se ograničilo ili spriječilo odvijanje sporednih reakcija, potrebno ostvariti jednolično vrijeme zadržavanja čvrste tvari u reakcijskom prostoru. Rezultat se u tim slučajevima postiže podjelom aparata na više reakcijskih zona.

Aparati za fluidizaciju zatvorenog tipa nazivaju se tako zbog toga što su prilagođeni izvođenju procesa u kojima treba zadržati čvrstu tvar u sistemu. To su tipični aparati za izvođenje, s pomoću fluidizacije, reakcija heterogene katalize, gdje je katalizator čvrsta tvar sistema. Proces, u njima općenito se odvijaju samo u jednom fluidiziranom sloju. Budući da direktno zagrijavanje i hlađenje fluidiziranih slojeva ometaju većinu katalitičkih reakcija koje se izvode u fluidiziranim sistemima, ovi se aparati griju ili hlade indirektno izmjenom topline posredstvom neke zagrijevne, odnosno rashladne površine. Među tim aparatima razlikuju se aparati bez cirkulacije i aparati sa cirkulacijom čvrste tvari, shematski prikazani na sl. 10.

Prvi se upotrebljavaju tamo gdje je trajnost katalizatora velika, a drugi tamo gdje je ona mala, pa ga treba stalno odvoditi iz reakcijske zone, regenerirati i ponovo vraćati u reakcijsku zonu. U ovom drugom slučaju zapravo se radi o dva procesa, od kojih se i jedan i drugi izvode s pomoću fluidizacije u dva posebna aparata među sobom spregnuta uređajima za cirkulaciju

LIT.: D. F. Othmer, Fluidization, New York 1956. — M. Leva, Fluidization, New York 1959. — J. F. Davidson, D. Harrison, Fluidized particles, New York 1963. — H. Reuter, Chemiker Ztg. 89/1965/8, 276/282, cit. prema L. Reh, Fließbett-Technik, Fortsch. Verfahrenstech. 7/1964/65/1, 770. — M. Э. Аеро, О. М. Тодес, Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем, Ленинград 1968. — D. Kunii, O. Levenspiel, Fluidization engineering, New York 1969. — И. М. Разумов, Псевдоожождение и пневмотранспорт сыпучих материалов, Москва 1972. — R. H. Perry, C. H. Chilton, Chemical engineers handbook, New York 1973.

D. Skansi

**FLUOR** (fluorum, F, at. br. 9, at. tež. 18,9984), kemijski element, prvi u redu halogenih elemenata, sedme skupine periodskog sistema. Elektronska konfiguracija njegovog atoma je  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Poznat je samo jedan postojani izotop fluora,  $^{19}\text{F}$ .

Povijest kemije fluora i njegovih spojeva počinje 1771 kad je C. W. Scheele dobio fluorovodičnu kiselinu. Sam fluor izolirao je H. Moissan 1886 elektrolizom otopine kalijum-hidrogenfluorida u fluorovodiku u platinskom aparatu s elektrodama od platin-iridijuma. Dosta dugo nakon toga istraživanjem kemije fluora i njegovih spojeva bavili su se gotovo isključivo Belgijanc F. Swarts i Nijemac O. Ruff sa saradnicima. Industrija se počela jače zanimati za to područje tek nakon prvog svjetskog rata, tridesetih godina, najprije zbog primjene organskih spojeva fluora za tehničke svrhe (najvećim dijelom u industriji rashladnih sredstava i aerosola), a zatim zbog značaja spojeva fluora općenito u nuklearnoj tehnici. Istraživanja na području fluora i njegovih spojeva sporo su se razvijala zbog poteškoća koje izaziva njegova izvanredno velika reaktivnost i njegovo neugodno fiziološko djelovanje.

Ime fluor potječe od latinske riječi *fluere*, teći, a nadjenuto mu je zbog primjene njegovog glavnog minerala, fluorita, u metalurgiji kao taljiva (sredstva za snižavanje točke taljenja).

Prema najnovijim procjenama, prosječni sadržaj fluora u Zemljinoj kori kreće se oko 0,065%, pa je on trinaesti u nizu elemenata svrstanih po zastupljenosti u Zemljinoj kori; zbog velike reaktivnosti fluora, njegovi su spojevi u Zemljinoj kori dosta rasprostranjeni. Slobodni fluor ne nalazi se u prirodi, osim u tragovima zapaženim u određenim fluoritima izloženim radioaktivnom djelovanju. Glavni je mineral fluora fluorit (kalcijum-fluorid),  $\text{CaF}_2$ ; drugi važan mineral je kriolit,  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ . Osim toga fluor se nalazi u apatitu,  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{CaF}_2$ , topazu  $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\cdot 2\text{Al}(\text{OH},\text{F})_3$ , hiolitu  $3\text{AlF}_3\cdot 5\text{NaF}$  i nekim drugim mineralima koji ga sadržavaju u većim ili manjim količinama. Zbog sve intenzivnijeg korišćenja nalazišta fluorita, u budućnosti će porasti ekonomski značaj sadržaja fluora u otpadnim produktima industrijske proizvodnje fosfornih spojeva iz prirodnih fosfata. (Ovi sadrže ~ 3% F.) Tragovi fluora nalaze se i u svim prirodnim vodama.

#### ELEMENTARNI FLUOR

**Svojstva elementarnog fluora.** Elementarni fluor u običnim je uvjetima plin ( $d$  1,31 u odnosu prema zraku; t. k.  $-188^\circ\text{C}$ ; t. t.  $-219,8^\circ\text{C}$ ), blijedozelenkastožute boje, prodornog i oštrog vonja zamjetljivog već pri koncentracijama od 0,02 dijela na milijun. (Vonj jako razrijeđenog fluora podsjeća na ozon i hipoklorit.) Krična mu je temperatura  $-129^\circ\text{C}$ , a kritični tlak 55 atm; latentna toplota isparavanja mu je 1,56 kcal/mol (pod 760 mmHg), a latentna toplota taljenja 1,22 kcal/mol. Sastoji se od dvoatomnih molekula  $\text{F}_2$  kojima je energija disocijacije 37,4 kcal/mol.

Toksična su djelovanja fluora, topljivih fluorida i fluorovodika manje ili više jednaka. Sve te tvari izazivaju upale i teško izlječive rane na vanjskoj koži, a mnogo teže ozljede na sluzokožama, posebno oči i dišnih organa. Pri malim koncentracijama para tih tvari ozljede nastupaju nekoliko sati nakon ekspozicije bez prethodnih simptoma. Zato pri radu s ovim tvarima treba upotrebljavati prikladne zaštitne naočale, rukavice, čizme, pregače i odijela. Maksimalna dopustiva koncentracija ovih tvari u zraku radnih prostorija obično je  $3\text{ cm}^3/\text{m}^3$  zraka (računato kao HF), a u nekim zemljama još i niža ( $1\text{ cm}^3/\text{m}^3$  u USA).

Fluor je ne samo najelektronegativniji halogen već i najelektrotronegativniji i zato najreaktivniji element uopće; zbog velikog afiniteta prema elektronima njegov atom u stanovitim slučajevima može, uz jednu kemijsku vezu za koju je i inače sposoban, stvarati i razmjerno slabu drugu, kao posljedicu djelovanja ion-dipola (vodikova veza ili fluorni most).

Fluor se spaja s gotovo svim elementima. Čak su u najnovije vrijeme dobiveni fluorida, oksifluoridi i kompleksni fluorida kriptona, ksenona i radona, tipa  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeOF}_4$  i  $\text{XePtF}_6$ . Najveći broj supstancija reagira s fluorom već na vrlo niskim temperaturama. Tako s vodikom reagira već u mraku na običnoj temperaturi uz pojavu plamena i čak uz eksploziju, a Br, J, S, P, As, Sb, S i fino raspršeni C zapale se u struji fluora i gore uz nastajanje fluorida, najčešće najvišeg stupnja valencije. U struji fluora, također na običnoj temperaturi, zapale se i alkalijski metali, a ako su dovoljno usitnjeni, i zemnoalkalijski metali, te gore uz nastajanje fluorida tipa MF, odnosno  $\text{MF}_2$ .

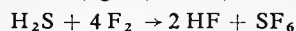
Pri djelovanju fluora na površinu kompaktnih metala (npr. bakra) može tanka prevlaka fluorida koja nastaje pri prvom dodiru štiti metal od daljeg djelovanja fluora, te izgleda kao da su ti metali na običnoj temperaturi otporni prema djelovanju fluora. Tako se mogu ponašati i neki laki metali, npr. Al, pa čak i Mg, čija je reaktivnost prema fluoru inače vrlo velika. Od metala na taj način je najotporniji prema fluoru nikal. On odolijeva fluoru do temperatura oko  $600^\circ\text{C}$ .

Djelovanju fluora odolijeva još i amorfni ugljik u kompaktnom obliku (npr. čvrsti i gusti talionički koks) do 250 °C, a grafit i do 300 °C, ako nije prisutan fluorovodik. S amorfnim ugljikom u manje zbijenom stanju (npr. s drvenim ugljenom) fluor reagira već na običnoj temperaturi uz nastajanje tetrafluor-ugljika i njegovih viših homologa (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>). Te se reakcije katkada upotrebljavaju za uklanjanje fluora iz otpadnih plinova.

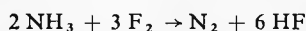
Pod običnim uvjetima kisik i dušik ne reagiraju izravno s fluorom. Fluor reagira izravno i kvantitativno s kisikom kad se vrši električno pražnjenje kroz njihove smjese. Pri tome, već prema uvjetima i sastavu smjese, nastaju O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, ili O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>.

Osim s elementarnim tvarima, fluor na običnoj ili povišenoj temperaturi reagira i sa svim spojevima osim vlastitih spojeva najvišeg oksidacijskog stupnja. Pri tome se on ili veže s elektro pozitivnijim sastojkom, uz eliminiranje ostatka molekule, ili sa svim elementima uz potpuno razaranje spoja. Tako fluor istjerava dušik iz dušikovih spojeva i kisik iz oksida, a sa bromidima i sulfidima daje ne samo fluoride elektro pozitivnijih sastojaka molekule (obično metala), već i fluoride broma i sumpora. Reakcijama fluora s kloridima također nastaju fluoridi elektro pozitivnog dijela molekule i fluoridi klora, ali se razvija i slobodni klor.

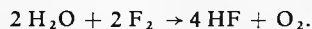
Prema vodikom fluor ima izvanredno velik afinitet koji se očituje, među ostalim, u njegovoj reakciji sa sumporovodikom



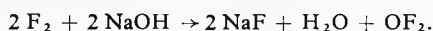
ili s amonijakom:



(tê se reakcije zbivaju uz pojavu svjetlosti) i u vrlo živom razaranju vode:



U reakciji s amonijakom može se uz povoljne uvjete dobiti i dušik-trifluorid, NF<sub>3</sub> (v. *Dušik*, TE 3, str. 512), a u reakciji s vodom difluor-oksidi F<sub>2</sub>O (uvođenjem fluora u razrijeđenu otopinu natrijum-hidroksida):



Fluor može oduzeti vodik i jakim anorganskim kiselinama kao što su dušična i perklorna, uz nastajanje fluorovodika i fluor-nitrat, FNO<sub>3</sub> (v. *Dušik*, TE 3, str. 512), odnosno fluor-perklorata FClO<sub>4</sub>. Na jednak način fluor polagano razara čak i sumpornu kiselinu.

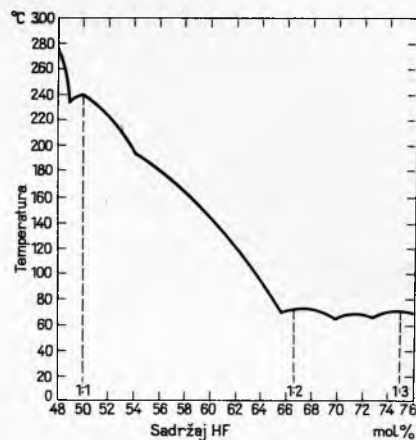
Reakcije koncentriranog fluora s organskim spojevima izvanredno su žestoke. Pri tome dolazi do razaranja prvotne strukture. Izuzetak ne čine čak ni sasvim klorirani ugljikovodici poput tetraklorometana. On ispočetka neprimjetno reagira s fluorom, ali zatim reakcija postaje burna i završava brizantnom eksplozijom. Od organskih spojeva donekle su otporni prema djelovanju koncentriranog fluora visoko fluorirani ugljikovodici parafinskog i cikloparafinskog reda, kao i neke fluorom površinski pasivirane umjetne makromolekularne tvari poput neoprena i poliiizobutilena. Površinski pasivirani prirodni kaučuk također je donekle otporan prema djelovanju fluora.

**Proizvodnja elementarnog fluora.** Zbog njegove krajnje elektronegativnosti, elementarni fluor može se dobiti samo elektrolizom pri kojoj se fluorid-ion anodno oksidira. Od prvih dana proizvodnje fluora pa do danas elektrolit za tu vrhu bio je bezvodni fluorovodik. Pri elektrokemijskoj izvedbi endotermne reakcije



razvija se mnogo topline, pa je jedan od glavnih problema tehničkog ostvarenja te reakcije djelotvorno hlađenje. Druga je za postupak važna okolnost da je fluorovodik u čistom stanju samo neznatno disociran, pa se vodljivost elektrolita mora povećati nekim dodatkom koji daje ione. Najčešće se za to upotrebljava kalijum-fluorid, KF, a u nekim slučajevima još i litijum-fluorid, LiF, i natrijum-fluorid, NaF. Sve te soli, pored toga što povećavaju vodljivost elektrolita, također snižavaju tlak para fluorovodika (što olakšava rad na povišenoj temperaturi), snižavaju temperaturu taljenja elektrolita i smanjuju prenapon fluora na anodi. Radna temperatura ćelije mora, dakako, biti iznad točke taljenja elektrolita. Na sl. 1 prikazane su točke taljenja u sistemu KF-HF u ovisnosti od sastava. Iz tog se dijagrama vidi da je dobivanje

fluora elektrokemijskim razlaganjem fluorovodika provedivo na temperaturama oko 80 °C ako se koncentracija HF u talini održava na razini koja odgovara formuli KF · 2HF, ili još višoj.



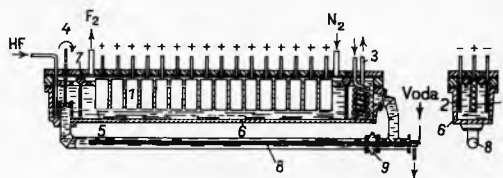
Sl. 1. Zavisnost t. t. sustava KF-HF od sadržaja HF

Taline sa sve višim sadržajem kalijum-fluorida zahtijevaju sve više radne temperature i time postavljaju sve nepovoljnije uvjete u pogledu izbora konstrukcijskih materijala aparature i sistema hlađenja vodom.

Prvi postupci industrijske proizvodnje fluora razvijeni su za vrijeme drugog svjetskog rata gotovo istovremeno u USA i Njemačkoj. I u jednoj i u drugoj od tih zemalja u početku se fluor proizvodio postupcima u području visokih temperatura, oko 260 °C, i niskih, oko 95 °C. U daljem razvoju proizvođači su se orijentirali na primjenu postupaka na nižim temperaturama jer je iskustvo pokazalo da su oni efikasniji i ekonomičniji. Takav smjer razvoja odrazio se i na konstrukcijske materijale elektrolizera, posebno elektroda.

Jedna od najranijih konstrukcija fluornih ćelija, kakva se upotrebljavala za male kapacitete (punjenje ~ 50 kg elektrolita, proizvodnja ~ 140 g/h F<sub>2</sub>, opterećenje ~ 250 A) imala je anode od nikla, katode od željeza ili bakra i posudu od čelika s niskim sadržajem silicijuma ili od elektrona (legure 98% Mg i 2% Mn), a radila je između 70 i 30 °C.

Kad je došlo do velike industrijske proizvodnje fluora, napuštene su anode od nikla zbog njihove male trajnosti i visoke cijene i uvedene su ugljične anode, iz početka grafitne, a kasnije gotovo isključivo anode od pečenog ugljena. Katode se najčešće izrađuju od čelika, ponekad od monel-metala; u SR Njemačkoj ispitivala se i upotreba katoda od magnezijuma. Inače se princip konstrukcije ćelija građenih u Njemačkoj nije promijenio. Fluornu ćeliju za opterećenje 2000...3000 A prikazuje sl. 2. Elektrolit



Sl. 2. Fluorna ćelija za 2000...3000 A (Farbenfabriken Bayer). 1 Anode, 2 katode, 3 rashladna spirala, 4 mješalo za recirkulaciju, 5 elektrolit, 6 ćelija za elektrolizu, 7 zvonu, 8 recirkulacijski vod sa hladilom, 9 kompenzator toplinskog istezanja

sastava KF · 2½HF cirkulira prisilno i može se kontinuelno nadomještati. Radna temperatura je od 75 do 100 °C, napon na stezaljkama iznosi 11...13 V. Uz opterećenje od 2000 A proizvodnja takvih elektrolitskih ćelija kreće se oko 1,1 kg/h F<sub>2</sub>.

U najnovije vrijeme grade se postrojenja za proizvodnju fluora spajanjem većeg broja takvih fluornih ćelija u seriji. Principi gradnje i postupaka pri tome ne odstupaju mnogo od opisanih. Za građevne materijale upotrebljavaju se monel-metal, čelik i legure magnezijuma. Radi se obično na temperaturama oko 100 °C,

a koncentracija fluorovodika u elektrolitu održava se na ~ 40% HF (sastav elektrolita otprilike  $KF \cdot 2HF$ ). Ovdje su moguća opterećenja i do 4000 A po ćeliji uz iskorišćenje struje od 90%.

U USA primjenjuju se još veća opterećenja ćelija (do 6000 A). Međutim, kod povećavanja opterećenja treba voditi računa o ubrzavanju trošenja elektroda koje ga prati. Kako je izmjena anoda skupa, za opterećenje ćelija bira se optimum pri kojemu je ekonomski učinak s obzirom na korišćenje kapaciteta s jedne i trošenja materijala s druge strane najpovoljniji.

Hlađenje, koje se ovdje provodi kroz plaštevne fluornih ćelija, ne može se provesti hladnom vodom jer bi prevelike razlike temperatura taline i rashladnog medija mogle izazvati nepoželjnu kristalizaciju elektrolita. Zbog toga se temperatura rashladne vode, već prema uvjetima postupka, održava između 60 i 75 °C.

Kad bi kalijum-fluorid i fluorovodik bili sasvim čisti te ne bi dolazilo do sporednih reakcija u elektrolizeru, bilo bi dovoljno da se talini doda kalijum-fluorid samo na početku procesa, pa bi sirovina koja se troši stvarno bio samo fluorovodik. Međutim, kako to nije slučaj, mora se i kalijum-fluorid povremeno obnavljati. Američke specifikacije čistoće ovih sirovina predviđaju minimalni sadržaj HF u fluorovodiku od 99,95% i KF u kalijum-fluoridu od 99,0%. Kad se aparat pušta u pogon sa svježim punjenjem, najprije se elektrolitički razlažu primjese, posebno voda i kloridi, pa u toj fazi mogu nastati eksplozivni proizvodi. Ako postoji ta opasnost, ćelija se za to vrijeme ispire strujom dušika. I kasnije, za vrijeme pogona ovih ćelija, fluor sadrži male količine takvih tvari, nešto teško hlapljivih supstancija i fluorovodik, koji je njegova glavna primjesa. Eksplozivne primjese uklanjaju se iz fluora zagrijavanjem na 300 °C u nikalnoj posudi, teško hlapljive tvari hlađenjem na -80 °C, a fluorovodik obradom sa NaF.

**Skладиštenje i transport elementarnog fluora.** Zbog svoje krajnje reaktivnosti fluor izaziva poteškoće kod skladištenja, pa se ono izbjegava i proizvodnja se, gdje je to ikako moguće, vrši u neposrednoj blizini mjesta potrošnje. Kad se skladištenje i transport fluora ne mogu izbjeći, treba za to upotrijebiti prikladnu opremu i poduzeti pogodne mjere predostrožnosti.

Za gradnju skladišne opreme i instalacija dolazi u obzir niz materijala. Obični meki čelik može se upotrijebiti za niskotlačne cjevovode i skladišne rezervoare plinovitog fluora. Nerdajući čelici prikladni su za iste svrhe i pod oštrijim uvjetima, također za cjevovode i rezervoare tekućeg fluora i armature za oba ta medija. Za iste svrhe dolazi u obzir i primjena aluminijuma, mjedi i bakra, a najprikladniji je monel-metal. Kao brtvila dolaze u obzir neopren, crvena guma, olovo, bakar i aluminijum, a za plinoviti fluor još i politetrafluoretilen. U posljednje vrijeme proizvodi se politetrafluoretilen koji je prikladan kao brtvilo i u postrojenjima za rukovanje tekućim fluorom.

Najvažnije mjere predostrožnosti u skladišnim i transportnim uređajima za fluor jesu: sprečavanje njegovog dodira sa tvarima koje nisu prema njemu otporne, posebno organskim, i prethodno pasiviranje unutrašnjih površina aparature. Prvo se postiže rigoroznom čistoćom (npr. pranjem armature kloriranim otapalima) i produhavanjem dušikom prije upotrebe. Nakon produhavanja dušikom obično se odmah vrši i pasiviranje dodavanjem većih količina fluora u struju dušika i održavanje aparature na radnom tlaku stanovito vrijeme pošto se postigne prikladna koncentracija.

Katkada se fluor skladišti u čeličnim bocama pod pretlakom i do 100 at. Čelične boce pri tome najsigurnije se pune tako da se priključe na posudu od nikla u kojoj se isparava tekući fluor. Tako je izbjegnuta mogućnost dodira fluora s organskim tvarima. Postoje, međutim, i pumpe za komprimiranje fluora na pretlak od nekoliko atmosfera. To su prvenstveno membranske pumpe u kojima kao tlačni medij služi neki perfluorirani ugljikov spoj.

Danas postoje također centrifugalne, pa i klipne, pumpe i kompresori za fluor; štaviše, u posljednje vrijeme izrađene su i turbo-pumpe za tekući fluor, namijenjene zagonim uređajima raketa.

U USA danas se fluor transportira i u velikim posudama koje se zapravo sastoje od tri rezervoara: rezervoar s fluorom uloženi je u drugi u kojemu se nalazi tekući dušik i sve skupa u treći u kojemu se nalazi izolator. Ove su posude providene potrebnim razvodnim cijevnim sistemom, armaturom, sigurnosnim i alarmnim uređajima, itd.

**Upotreba elementarnog fluora.** Elementarni fluor počeo se industrijski proizvoditi oko 1940 godine za ratne svrhe. Veće količine fluora postale su tada potrebne za proizvodnju niza spojeva, kao što su klor-trifluorid, sumpor-heksafluorid, kobalt-(III)-fluorid i, što je bilo posebno važno, za razdvajanje izotopa urana  $^{235}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  plinskom difuzijom uran-heksafluorida  $\text{UF}_6$  (v. članak *Difuzija*, TE 3, str. 311). Kako je uran-heksafluorid još uvijek najvažniji spoj u proizvodnji nuklearnog goriva, u sagledivoj budućnosti treba očekivati stalan porast primjene

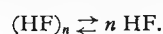
fluora u toj industriji. Osim toga fluor i neki njegovi spojevi, kao što su klor-trifluorid i difluor-oksidi, potencijalna su goriva za rakete, pa je vrlo vjerojatno da će razvoj te tehnike također izazvati proširenje proizvodnje fluora u bliskoj budućnosti.

#### ANORGANSKI SPOJEVI FLUORA

Zbog izvanredne reaktivnosti fluora, broj njegovih spojeva vrlo je velik, pa je njihov opis u ovom članku nužno nepotpun i ograničava se na tehnički najvažnije, tj. uglavnom na fluorovodik, najvažnije fluore (ukoliko nisu obrađeni u drugim člancima ove enciklopedije) i heksafluorsilikovodičnu kiselinu kao tvar koja je usko skupčana s preradom fluorita i prirodnih fosfata.

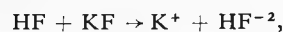
#### Fluorovodik

**Svojstva fluorovodika.** Hidrogen-fluorid, fluorovodik, HF, na 0 °C i pod atmosferskim tlakom bezbojna je gibljiva tekućina bockavog mirisa koja se na zraku jako dimi; t. k. 19,54 °C, t. t. -83,07 °C. Njene pare vrlo su otrovne, pa je njihovo udisanje opasno za zdravlje i život. Temperature ključanja i taljenja fluorovodika neočekivano su visoke u usporedbi s temperaturama ključanja i taljenja klorovodika (-85,05 °C, odnosno -114,22 °C); to je posljedica asocijacije molekula uslijed vodikovih veza. U monomolekularnom stanju fluorovodik se uz atmosferski tlak nalazi tek iznad temperature od ~ 90 °C. Ispod te granice postoji ravnoteža između asociiranih i neasociiranih molekula:



Velika sklonost molekula fluorovodika asocijaciji očituje se i u okolnosti da je taj proces razmjerno vrlo egzoterman (treba računati s toplinom asocijacije od 7 kcal/mol HF) i zbog toga specifična toplina plinovitog fluorovodika abnormno visoka ( $c_p = 0,348 \text{ cal/g K}$  na 25 °C). Na osnovu određivanja molekularne težine izgleda da je fluorovodik u tekućem stanju asociiran u molekule  $(\text{HF})_6$ , a nešto iznad t. k. u molekule  $(\text{HF})_3$ .

U bezvodnom fluorovodiku mogu se naći samo tragovi iona, pa, gledano s tog stanovišta, on nije kiselina. S druge strane, kao donor protona prema kojemu se većina tvari ponaša kao (Lewisove) baze, npr.



on je jaka (Lewisova) kiselina.

Otopina fluorovodika u vodi, koja se naziva fluorovodičnom kiselinom, ponaša se kao slaba kiselina (konstanta disocijacije  $3,5 \cdot 10^{-4}$ ) jačine otprilike jednake jačini octene kiseline. Zbog toga vodene otopine soli fluorovodične kiseline s jakim bazama reagiraju izrazito lužnato.

Skлонost fluorovodika da se miješa s vodom, kao supstancijom koja može da prima protone, vrlo je velika. Zbog toga on se s njom miješa u svim omjerima i toliko je higroskopan da dehidratira mnoge tvari (npr. pougljenjuje drvo i papir). Dimljenje tekućeg fluorovodika (i fluorovodične kiseline koncentracije iznad 70%) na dovoljno vlažnom zraku također je posljedica tog svojstva. Zanimljivo je da se, unatoč velike higroskopnosti tekućeg fluorovodika, njime može i na vlažnom zraku stanovito vrijeme rukovati a da pri tom sadržaj vode u njemu ne poraste znatno. To se objašnjava visokim parcijalnim tlakom HF koji parama vode sprečava pristup do tekućine.

Poznata su i tri hidrata fluorovodika ( $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $4\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) koji se mogu izlučiti iz vodenih otopina prikladne koncentracije na niskim temperaturama.

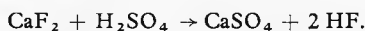
Osim s vodom, fluorovodik se, djelujući kao donor protona, miješa u svim omjerima i s alkoholima, eterima, ketonima i nitrilima, ali s njima stupa i u kemijske reakcije. Fluorovodik se dobro miješa i s mnogim drugim organskim tekućinama koje mogu primati protone. Topljivost tvari u fluorovodiku opada s opadanjem te sposobnosti; stoga se fluorovodik slabo miješa npr. s ugljikovodicima i njihovim halogenskim derivatima a drugi halogenovodici gotovo su netopljivi u fluorovodiku.

Fluorovodik reagira s nezasićenim i s halogeniranim organskim spojevima. Na prve se adira ili ih katalitički polimerizira. U posljednjima pri tome dolazi do zamjene atoma drugih halogenih elemenata fluorom. Atomi drugih halogenih elemenata

u mnogim halogenidima, kao što su kloridi P, As, Ti, Si, Zr, Sb i halogenidi alkalnih i zemnoalkalnih metala, također se zamjenjuju fluorom u reakcijama s manjim ili većim količinama fluorovodika. Pri tome nastaju fluoridi ili polihidrogenfluoridi.

Poznato je svojstvo fluorovodika i fluorovodične kiseline da otapaju silikatna i boratna, a u nešto manjoj mjeri i fosfatna i kremena stakla. Metali su gotovo svi neosjetljivi prema bezvodnom fluorovodiku na običnim temperaturama. Željezo odolijeva i djelovanju koncentrirane fluorovodične kiseline (sa više od 70% HF). U odsutnosti oksidativnih tvari, prema djelovanju razrijeđene fluorovodične kiseline otporni su platinski metali, srebro, ugljik i donekle olovo, čak i na višim temperaturama. Od organskih tvari otporni su prema fluorovodičnoj kiselinu do sadržaja HF od ~ 80% kaučuk, polizobutilen, polivinilklorid, polietilen, politetrafluoretilen, itd.

**Proizvodnja fluorovodika.** Male količine fluorovodika, kakve su potrebne npr. u laboratoriju, najjednostavnije se proizvode zagrijavanjem kalijum-hidrogenfluorida,  $KHF_2$ , u aparaturi od nekog plemenitog metala. Tehnički se fluorovodik i fluorovodična kiselina proizvode isključivo iz fluorita i sumporne kiseline. Termeljna reakcija procesa pri tome je



Da bi se dobio dovoljno čist fluorovodik, bez većih komplikacija ovog razmjerno jednostavnog procesa, fluorit za tu svrhu mora biti dovoljno čist. Naročito je nepoželjan sadržaj kremene kiseline, jer ona izaziva sporednu reakciju



pri čemu se nekorisno troše i fluorit i sumporna kiselina. Osim toga silicijum-tetrafluorid izaziva pri apsorpciji u vodi dalje gubitke reakcijom



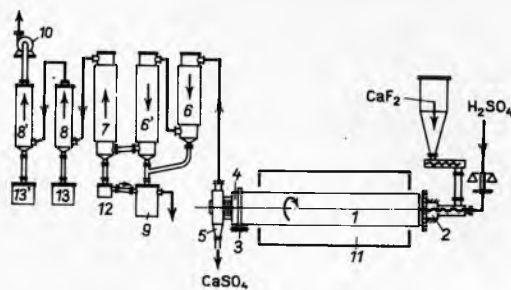
i poteškoće pri ukapljivanju i čišćenju fluorovodika.

Najkvalitetniji fluorit kao sirovina za proizvodnju fluorovodika, prema američkim specifikacijama, ne smije sadržavati manje od 97,5...98%  $CaF_2$ ; inače sadržaj  $CaF_2$  sirovine ne smije biti niži od 95% (najviše 2%  $SiO_2$ ). Takva sirovina rijetko se nalazi u prirodi; najčešće se dobiva obradom prirodnog fluorita (v. dalje). Osim toga fluorit za ovu svrhu mora biti usitnjen na veličinu čestica promjera od najviše 0,5...1 mm. Najprikladnija koncentracija upotrijebljene sumporne kiseline samo je malo ispod 98%. (Više koncentracije pospešile bi, doduše reakciju fluorita sa sumpornom kiselinom, ali bi se povećali i gubici, bilo u obliku same sumporne kiseline, bilo u obliku fluorsulfonske kiseline i drugih onečišćenja koja se isparavaju sa fluorovodikom; pri nižim koncentracijama sumporne kiseline nastupaju veći problemi u vezi s korozijom aparature i sadržajem vode u plinovima.)

U starijim šaržnim postupcima za istjerivanje fluorovodika iz fluorita sumpornom kiselinom upotrebljavale su se posude građene od lijevanog željeza, olova ili poolovljenog čelika, uglavnom na principu retorte. One su imale pomične poklopce i punile su se odozgo. Nakon šaržiranja spajale su se s aparaturom za apsorpciju i grijale izravnim plamenom, najčešće s pomoću plinova za loženje. Aparatura za apsorpciju sastojala se od jedne olovne posude ili baterije većeg broja olovnih posuda do polovice napunjenih vodom. Neapsorbirani plinovi, koji su se sastojali uglavnom od zraka, ugljik-diksida i silicijum-tetrafluorida, ispuštali su se u atmosferu pošto bi se u posebnim tornjevima oprali otopinom soli i alkalijskom lužinom. Tim postupcima proizvodila se, dakle, uglavnom samo fluorovodična kiselina. Ako se pri tome želio dobiti još i fluorovodik u koncentriranom obliku, pred apsorpcijsku bateriju ugrađivao se uređaj za duboko hlađenje. Glavni nedostatak ovih postupaka bilo je mučno izbijanje tvrdog kolača od  $CaSO_4$  iz reakcijskih posuda. Veliko poboljšanje postignuto je ulaganjem posebnih položnih retorti napunjenih tankim slojevima reakcijske smjese u veće cilindrične reakcijske posude.

Jedan od suvremenih kontinuiranih postupaka proizvodnje fluorovodika i fluorovodične kiseline iz fluorida zasniva se na upotrebi rotativnih peći. Među prvima je takvu peć patentirao 1912 H. B. Bishop. Siguran i ekonomičan postupak proizvodnje fluorovodika i fluorovodične kiseline po tom principu razvijen je u tvornicama Farbenfabriken Bayer. Taj postupak prikazan je na slici 3. Malo nagnuta reakcijska cijev od kovanog željeza 1, oslonjena na ulazni ležaj 2 na gornjoj i kotrlja 3 na donjoj strani, uložena je u zidanu komoru 11 konstruiranu za grijanje plinom. Peć se okreće brzinom od 3 do 5 okretaja u minuti, a reakcijska smjesa fluorita i sumporne kiseline dodaje joj se jednom pužnicom koja pri tome ima i ulogu mješala. Čvrsta reakcijska smjesa prolazi kroz peć i nakuplja se do stanovite visine na jednoj pregradi (4) ugrađenoj na donjem kraju. Na putu kroz peć fluorit se postepeno pretvara u kalcijum-sulfat, koji na kraju pada preko pregrade u ispusnu posudu. 5 i odatle se odvodi na razmuljivanje u vodi i zatim odbacuje. Fluorovodik se odvodi sa gornjeg kraja ispusne posude u cijevne hladnjake 6 i 6', u kojima se hladi vodom, i zatim u cijevni hladnjak 7, u kojem se hladi rasolinom. Pri tome se u predlošcima 9 i 12 hvataju frakcije fluorovodične kiseline

više ili niže koncentracije već prema temperaturi kondenzacije. Ostatak plinova još se pere u tornjevima 8 i 8' vodom ili razrijeđenom fluorovodičnom kiselinom. Pri tome se iz njih isperu ostaci fluorovodika i silicijum-tetrafluorid, koji se ne otapa u koncentriranoj kiselini. Kiselina koja otpada od tog pranja hvata se u predlošcima 13 i 13'. Da plinovi ne bi istjecali iz aparature na spojnim mjestima i da bi se njihovo kretanje potpuno usmjerilo od početka prema kraju procesa, u odušak posljednjeg tornja



Sli. 3. Shema postrojenja rotativne peći za proizvodnju fluorovodika. 1 Reakcijska cijev, 2 ulazni ležaj, 3 kotrljajući ležaj, 4 zaustavna pregrada, 5 zatvarač ispušta, 6 i 6' hladnja vodom, 7 hladilo rasolinom, 8 i 8' tornjevi za pranje, 9 predložak za koncentriranu kiselinu, 10 ventilator, 11 peć, 12 predložak za koncentriranu kiselinu, 13 i 13' predložci za kiselinu za pranje

ugrađen je ekshaustor 10 koji održava cijeli sistem pod tlakom malo nižim od okolnog.

Dijelovi postrojenja koji dolaze u dodir s fluorovodikom siromašnim vodom obično su od željeza, a apsorpcijski tornjevi obloženi su olovom. Ako razrijeđena kiselina sadrži više od 5% heksafluorsilikovodične kiseline, apsorpcijski tornjevi oblažu se ugljičnim opekama ili grafitom. Pumpe za razrijeđenu kiselinu također su obložene olovom ili tvrdom gumom, ili su od grafitu.

U jednoj modifikaciji ovog procesa (J. C. Lawrence) plinovi koji napuštaju rotativnu peć kondenziraju se u frakcijama najprije na ~ 80°C, zatim na ~ 30°C i konačno na 10...20°C. U prvoj od triju frakcija kondenzata izluči se nešto sumporne kiseline i prašine, u drugoj se dobije 60...65% prisutnog fluorovodika kao 60...80%-tna fluorovodična kiselina onečišćena malim količinama sumporne i heksafluorsilikovodične kiseline a u trećoj praktički bezvodni fluorovodik s malim sadržajem onečišćenja.

Fluorovodična kiselina može se razmjerno jednostavno preraditi u bezvodni fluorovodik frakcijskom destilacijom. Osim frakcijskom destilacijom to se može postići i uvođenjem klorovodika u fluorovodičnu kiselinu, pri čemu nastaju dvije tekuće faze od kojih je jedna praktički bezvodni fluorovodik, ili kombinacijom frakcijske destilacije s izlučivanjem hidrata fluorovodika hlađenjem.

Osim rotativnih peći, u proizvodnji fluorovodika iz fluorita upotrebljavaju se i stacionarni uspravni i položiti reaktori s unutrašnjim uređajima za miješanje i pokretanje materijala od ulaza prema izlazu, a i kombinacije stacionarnih s rotativnim.

**Upotreba fluorovodika.** Fluorovodik je danas najvažniji proizvod industrije fluora. Najveće količine ga se troše u kemijskoj industriji za fluoriranje organskih spojeva (u USA ~ 40% od proizvodnje) u proizvodnji sredstava za prenos topline u tehnici hlađenja, raspršivača aerosola, sredstava za pjenjenje i čišćenje, plastičnih masa, itd. Slijedeći veliki potrošač fluorovodika je industrija aluminijuma (u USA ~ 35% od proizvodnje) u kojoj se troši, uglavnom u obliku fluorovodične kiseline, za proizvodnju aluminijum-fluorida i sintetskog kriolita. Potrošnja fluorovodika i u organskoj sintezi i u industriji aluminijuma pokazuje tendenciju porasta. Nasuprot tome potrošnja fluorovodika u proizvodnji nuklearnog goriva u najnovije vrijeme nešto je opala (u USA kreće se oko 10% od proizvodnje). Razlog tome je smanjenje proizvodnje nuklearnog oružja i još nedovoljna razvijenost primjene nuklearne energije u drugim područjima privrede. Međutim, sve ukazuje na to da i na tom području treba očekivati brzi porast potrošnje fluorovodika. Razmjerno velike količine fluorovodika troše se u petrokemijskoj industriji za katalizu kod alkiliranja radi proizvodnje visokootantskih goriva (u USA 5% od proizvodnje). Značajna je i potrošnja fluorovodika za obradu površina nerđajućih čelika (u USA ~ 3% od proizvodnje). Ta nova

područja primjene potisnula su sasvim u pozadinu njegovu ranije najpoznatiju upotrebu, koja se zasnivala na njegovom svojstvu otapanja silikata (iako apsolutna potrošnja fluorovodika za te svrhe nije opala). Najstarija primjena s tog područja je nagrizanje i poliranje stakla, ali se više fluorovodične kiseline troši za uklanjanje ostataka ljevačkog pijeska i emajla sa lijevanih proizvoda, za bajcanje metala, smanjivanje sadržaja pepela u ugljenu (posebno u proizvodnji elektroda) i čišćenje. Osim toga fluorovodik i fluoridi primjenjuju se do stanovite mjere, ograničene njihovom otrovnošću, i u industriji vrenja za dezinfekciju, a i za reguliranje nekih biotehnoških procesa. Ima izgleda i za proširenje primjene fluorovodika na područjima rafinacije nafte i to zbog toga što otapa njena onečišćenja a slabo otapa ugljikovodike.

Fluorovodična kiselina prodaje se kao tehnička i kemijski čista sa sadržajem HF od 30 do 100%. Za skladištenje i transport tehničke fluorovodične kiseline do koncentracije 60% HF upotrebljavaju se gvozdene posude podstavljene olovom, a iznad toga čelične. Kemijski čista fluorovodična kiselina čuva se i transportira u posudama od tvrdje gume kad vrijeme između proizvodnje i potrošnje nije odviše dugo; inače se upotrebljavaju posude građene od zemnog voska, a u posljednje vrijeme od polietilena.

### Fluoridi

Fluoride metala trebalo bi po analogiji s ostalim halogenidima smatrati solima fluorovodične kiseline. Međutim, zbog malih dimenzija atoma, odnosno iona, zbog velikog afiniteta prema elektronima i neznatne moći polarizacije, fluor daje tim spojevima poseban karakter, te često nije moguće utvrditi da li su oni soli ili nepolarni spojevi. Osim toga fluor tvori fluoride i sa svim ostalim elementima, izuzevši samo neke plemenite plinove.

Općenito se fluoridi razlikuju od drugih halogenida fizikalnim svojstvima kao što su točke taljenja, točke ključanja i topljivost (tako je npr. AgF, za razliku od AgCl, vrlo topljiv, a CaF<sub>2</sub> je, za razliku od CaCl<sub>2</sub>, vrlo slabo topljiv), katkada također strukturom molekule i kristala i kemijskim osobinama, što se posebno ispoljuje u jakoj sklonosti stvaranju dvosoli, odnosno kompleksa, itd.

U nastavku obradit će se — redom po njihovoj tehničkoj važnosti i ukoliko nisu obrađeni u drugim člancima ove enciklopedije (v. npr. *Antimonovi spojevi*, TE 1, 312; *Bakarni spojevi*, TE 1, 667; *Barijum*, TE 1, 686; *Berilijum*, TE 1, 709; *Bor*, TE 2, 117; *Brom*, TE 2, 542; *Cezijum*, TE 2, 641; *Cinkovi spojevi*, TE 2, 665; *Cirkonijum*, TE 2, 673; *Dušik*, TE 3, 512) — najprije fluoridi metala a onda najvažniji fluoridi nemetala.

**Kalcijum-fluorid.** CaF<sub>2</sub>. Kad se govori o kalcijum-fluoridu, prvenstveno se podrazumijeva fluorit i CaF<sub>2</sub> veće ili manje čistoće dobiven njegovom preradom.

Čisti kalcijum-fluorid kristalizira u kubnom (teseralnom) sistemu. Bezbojan je, a primjese ga mogu obojiti vrlo različito (žuto, zeleno, zeleno-plavo, ljubičasto, pa i plavo, purpurno, plavkastocrno i smeđe); boja fluorita može biti izazvana i zračenjem kad on sadrži radioaktivne tvari. Obojeni fluoriti često se mogu obezbojiti grijanjem. Pri tome se često pojavljuje fluorescencija (naziv te pojave i potječe od fluorita). T. t. kalcijum-fluorida je 1402°C; t. k. 2513°C;  $d_4^{20}$  3,180; topljivost u vodi, koja je na običnoj temperaturi svega 16 · 10<sup>-4</sup>%, povećava se prisutnošću soli aluminijuma; topljiv je i u mineralnim kiselinama, ali se ne otapa u octenoj kiselini i lužinama; postojan je na običnoj temperaturi; tek na 1200°C podliježe polaganom hidrolizi u dodiru s vlažnim zrakom. Posebno je (za metalurgiju) značajno svojstvo fluorita da snizuje tačku taljenja i viskozitet mnogih talina.

Mineral fluorit nastao je pneumatolitskim i hidrotermalnim procesima. Zbog toga se često nalazi udružen s drugim pneumatolitskim mineralima, kao što su turmalin, topaz, kremen, barit, kalcit.

Najveća su evropska nalazišta fluorita u Njemačkoj, a vrlo značajna nalazišta su u Engleskoj, Francuskoj i Italiji. Vrlo su velika nalazišta fluorita u SSSR, USA, Kanadi, Meksiku, Argentini, Kini, Koreji, Japanu, Južnoj Africi i Tunisu.

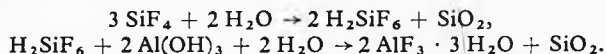
U posljednje vrijeme znatne količine fluorita dobivaju se iz otpadaka tvornica koje su ranije prerađivale sulfidne rude. Najveći proizvođač fluorita su USA, a za njima Njemačka, SSSR, Velika Britanija i Francuska.

Glavni je neposredni potrošač fluorita proizvodnja fluorovodika (uključivši namjensku proizvodnju za sintetski kriolit i aluminijum-fluorid). Slijedeći veliki potrošač fluorita je metalurgija, u kojoj se on troši kao takav izravno; posebno se velike količine fluorita upotrebljavaju kao taljivo u proizvodnji čelika (v. *Čelik*, TE 3, str. 62). Za tu svrhu nije potreban vrlo čisti fluorit; najčešće se traži sadržaj od najmanje 85% CaF<sub>2</sub>. Mnogo čišći, bezbojni fluorit (90...95% CaF<sub>2</sub>) troši se u proizvodnji stakla, troskine vune i emajla također za sniženje temperature taljenja, ali i kao sredstvo za postizanje neprozirnosti. Dosta fluorita troši i industrija cementa za mineraliziranje, sniženje temperature i ubrzanje pečenja klinkera. Značajna je i potrošnja fluorita u proizvodnji kalcijum-cijanamida za ubrzanje reakcije kalcijum-karbida s dušikom i za sniženje radne temperature.

**Fluoridi aluminijuma.** Uobičajeno je da se u ovu skupinu spojeva ubrajaju ne samo spojevi aluminijuma i fluora, aluminijum-trifluorid AlF<sub>3</sub> i spoj koji odgovara formuli AlF i čije je nastajanje utvrđeno pri zagrijavanju AlF<sub>3</sub> s aluminijumom na 1000°C, već i fluoroaluminati. To su spojevi koji sadrže kompleksne ione kao [AlF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [AlF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>]<sup>5-</sup> i dr. a nalaze se i u prirodi. Najvažniji prirodni fluoroaluminati jesu minerali kriolit (trinatrijum-heksafluoroaluminat) Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> ili 3Na · AlF<sub>3</sub> i hiolit Na<sub>5</sub>[Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>] ili 5NaF · 3AlF<sub>3</sub>. Tehnički su daleko najvažniji spojevi iz ove skupine aluminijum-trifluorid i kriolit.

*Aluminijum-trifluorid*, AlF<sub>3</sub>, bijela je tvar koja kristalizira trigonski, obično u romboedrima; sublimira na ~1300°C. S vodom tvori niz hidratâ manje više topljivih u vodi (sasvim točno utvrđeno je postojanje AlF<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O; AlF<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O i AlF<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O; postojanje hidrata AlF<sub>3</sub> · ½ H<sub>2</sub>O i AlF<sub>3</sub> · 3½ H<sub>2</sub>O dvojbeno je). Osim u vodi, aluminijum-trifluorid dosta se dobro otapa u fluorovodičnoj kiselini (već prema koncentraciji HF), ali je, za razliku od aluminijum-triklorida, netopljiv u većini organskih otapala. Aluminijum-trifluorid dosta je trom u svojim reakcijama. Tako je npr. osjetljiv prema hidrolizi, ali se ni zagrijavanjem u struji vodene pare ne cijepa lako na aluminijum-oksidi i fluorovodik. Sumporna kiselina i lužine također ga sporo razlažu; pri reakciji sa sumpornom kiselinom nastaje fluorovodik, a pri reakciji s lužinom aluminat-ion. Tažnim reakcijama i reakcijama u čvrstom stanju može se iz aluminijum-trifluorida dobiti niz dvosoli sa fluoridima amonijuma i mnogih metala.

Aluminijum-trifluorid koji ne sadrži bazične soli proizvodi se samo iz aluminijuma i fluorovodične kiseline, a tehnički AlF<sub>3</sub> gotovo isključivo iz aluminijum-hidroksida Al(OH)<sub>3</sub>, obično dobivenog Bayerovim postupkom iz boksita, i fluorovodične kiseline. Pri tome se aluminijum-hidroksid unosi u fluorovodičnu kiselinu niže ili više koncentracije (prema jednom postupku u 15% tnu, a prema drugom u 40...60% tnu HF), kristalizira, odvoji od matičnog luga, suši i kalcinira u rotativnoj peći. Postoji i način dobivanja aluminijum-trifluorida djelovanjem plinovitog fluorovodika (u plinovima rotativne peći za proizvodnju fluorovodika pošto se očiste od suspendiranih primjesa) na aluminijum-hidroksid na 400...700°C. Prema jednom američkom postupku može se aluminijum-trifluorid dobiti i preradom fluorita koji sadrži kremen u kiselinu i željezo, i to njegovim razlaganjem sumpornom i bornom kiselinom i zatim taloženjem aluminijum-hidroksidom. Ovaj postupak može se kombinirati s proizvodnjom sintetskog kriolita time što se na kraju dodaje soda (v. dalje). Poznati su i pokušaji da se za proizvodnju aluminijum-trifluorida iskoristi silicijum-tetrafluorid iz otpadnih plinova od raščinjavanja prirodnih fosfata u proizvodnji fosforne kiseline i umjetnih gnojiva na bazi reakcija



Postupak dobivanja aluminijum-trifluorida iz jeftinijih sirovina, kao što je npr. glina, nisu se uveli u praksu. Vrlo čisti aluminijum-trifluorid može se dobiti iz tehničkog proizvoda sublimacijom na 925°C i pod apsolutnim tlakom 0,5 mmHg.

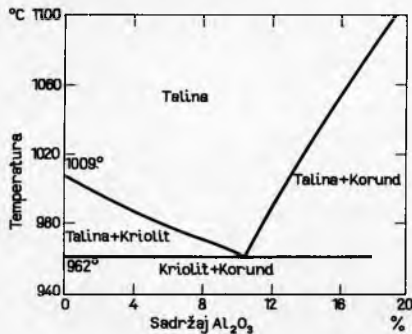
Najvažnija je primjena aluminijum-trifluorida u elektrolitičkoj proizvodnji i rafinaciji aluminijuma (v. *Aluminijum*, TE 1, str. 225, 230). Osim toga se aluminijum-trifluorid upotrebljava kao sastojak zaštitnih troski u rafinaciji lakih metala i sastojak obloga šipki za varenje, kao dodatak keramičkim proizvodima, staklu, glazurama, emajlima i kao katalizator.

**Kriolit**, trinatrijum-heksafluoroaluminat,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ili  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ , kad je čist, bijela je tvar koja kristalizira u monoklinskom sistemu. Primjese, od kojih su najčešće siderit, kremen, sfalerit, galenit, halkopirit, fluorit i drugi fluoroaluminati, mogu različito obojiti prirodni kriolit, pa mu boja može biti i smeđasta, crvenkasta, ljubičasta, purpurna i crna. Zanimljivo mu je svojstvo da lomi svjetlo skoro jednako kao i voda, pa je njegov prah dispergirani u vodi gotovo nevidljiv. T. t. kriolita je  $1009^\circ\text{C}$ . Prilikom taljenja kriolita nastupa disocijacija uglavnom prema jednadžbi



Dalja disocijacija  $\text{NaAlF}_4$  u  $\text{NaF}$  i  $\text{AlF}_3$  izgleda da je slaba, pa talina uglavnom predstavlja otopinu kriolita u smjesi  $\text{NaF}$  i  $\text{NaAlF}_4$ .

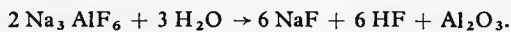
Za tehniku najznačajnije su odlike kriolita njegova moć otpanja soli i oksida, sniženje temperature taljenja tih otopina u odnosu prema temperaturama taljenja njihovih sastojaka i njegova elektrokemijska svojstva. Zavisnost temperature taljenja tehnički najvažnije od tih otopina, otopine glinice u kriolitu, prikazana je dijagramom na slici 4. Kako su ioni natrijuma od svih iona



Sl. 4. Zavisnost t. t. otopine glinice u kriolitu od sadržaja  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

koji nastaju disocijacijom sastojaka taline kriolita najpokretljiviji i njihova koncentracija najveća, pri elektrolizi oni i prenose najveći dio elektriciteta. Specifična električna vodljivost taline kriolita na t. t. je  $282\text{ Sm}^{-1}$ .

Topljivost kriolita u vodi mala je, ali se povisuje prisutnošću iona  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ , te kiselina i baza. Već na običnoj temperaturi kriolit polagano reagira s vodom iz vlažnog zraka prema reakcijskoj jednadžbi



Ta je reakcija, naravno, mnogo brža na temperaturama elektrokemijskih procesa u kojima se upotrebljava kriolit, pa ga treba čuvati od vlaženja.

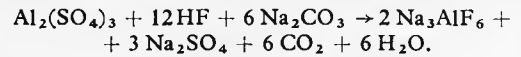
Za izravnu primjenu u elektrolizi glinice, od prirodnih kriolita dolazi uglavnom u obzir samo kriolit sa Grönlanda (nalazište Ivigtut) koji sadrži  $\sim 98\%$   $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ . Krioliti iz drugih nalazišta moraju se za tu svrhu čistiti posebnim postupcima. Proizvodi niže kakvoće služe uglavnom kao sastojak taljiva (topitelja) u metalurgiji. Ograničenost prirodnih zaliha i ekonomski razlozi usmjeravaju razvoj na ovom području u pravcu zamjene prirodnog kriolita sintetskim.

Sintetski kriolit najjednostavnije se proizvodi iz plinova rotativne peći za proizvodnju fluorovodika, očišćenih od prašine, ili fluorovodične kiseline niskog sadržaja silicijuma, aluminijum-hidroksida i natrijumske lužine. Kriolit se taloži u miješalicama podstavljenima gumom, olovom ili ugljičnim opekama; talog se ofiltrira, suši i kalcinira na  $500\text{--}700^\circ\text{C}$ . Takav proizvod vrlo je čist. Jedna modifikacija ovog postupka, pri kojoj se upotrebljava natrijum-aluminat iz Bayerovog postupka, zasniva se na reakciji:



Natrijumska se lužina može zamijeniti otopinom sode, pri čemu treba računati sa smetnjama uslijed razvijanja ugljičnog dioksida.

Postoji i postupak u kojem se za izvor aluminijuma upotrebljava aluminijum-sulfat. Taj se postupak zasniva na reakciji



U suhom postupku, srodnom ovim postupcima, fluorovodik se prevodi preko slojeva briketâ od aluminijum-hidrata, kuhinjske soli i sode na  $400\text{--}700^\circ\text{C}$ .

Drugi postupci proizvodnje sintetskog kriolita izrađeni su da bi se za osnovnu sirovinu mogao iskoristiti jeftiniji, nečisti fluorit ili plinovi od raščinjavanja prirodnih fosfata. Jedan od tih postupaka obuhvaća uzastopno operacije razlaganja fluorita sumpornom kiselinom, taloženje kremenke kiseline amonijakom iz dobivene fluorovodične kiseline s visokim sadržajem fluorsilikata, odvajanje taloga od nastale otopine amonijum-fluorida filtriranjem i, konačno, taloženje kriolita iz filtrata, obično natrijum-sulfatom i aluminijum-sulfatom. Iza toga slijedi još rekuperacija amonijaka. Stanovite prednosti ima i modifikacija ovog postupka pri kojoj se najprije istaloži amonijum-heksafluoroaluminat s pomoću aluminijum-fluorida, a kriolit dobije iz odvojenog taloga zamjenom iona s nekom natrijumskom soli. U jednom drugom postupku proizvodnje sintetskog kriolita nečisti fluorit najprije se pomiješa s glinom, pa se razlaže sumpornom kiselinom. Pri tome se iz smjese izluči jedna dvosol aluminijum-sulfata i -fluorida, a kremenka kiselina i gips ostaju neotopljeni. Zatim se odnos  $\text{Al} : \text{F}$  u otopini dotjera na 1 : 6 dodavanjem fluorovodične kiseline, pa se kriolit istaloži otopinom kuhinjske soli ili sode, filtrira, suši i kalcinira.

Molarni odnos  $\text{NaF} : \text{AlF}_3$  u sintetskom kriolitu manji je od 3 : 1, i to vjerojatno zbog sadržaja hiolita. Najveći je nedostatak sintetskog kriolita što može sadržavati vodu.

Osim za elektrolizu glinice, za koju se troše najveće količine, i za elektrolitičku rafinaciju aluminijuma, kriolit se upotrebljava u metalurgiji i za druge svrhe, npr. kao taljivo, za zaštitne troske (npr. u oblogama žica za varenje). Kao taljivo kriolit se upotrebljava također u industriji stakla i emajla. Značajna je njegova upotreba kao dodatak smolnom vezivu u izradi brusnog alata (v. *Alati*, TE 1, str. 95) jer smanjuje nagomilavanje metala na alatu pri brušenju, ubrzava rad i snižuje radnu temperaturu, te time povećava trajnost alata. (To djelovanje kriolita nije još sasvim objašnjeno.) Raniju upotrebu kriolita u borbi protiv štetočina potisnuli su organski spojevi.

**Fluoridi kalijuma.** Fluor tvori s kalijumom niz spojeva od kojih su dobro poznati kalijum-(mono)fluorid,  $\text{KF}$ , i njegov dihidrat  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  te kalijum-hidrogendifluorid,  $\text{KHF}_2$  (ili  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ). Postojanje drugih spojeva opće formule  $\text{KF} \cdot n\text{HF}$ , tzv. polifluorida, očituje se maksimumima u dijagramu stanja sistema  $\text{HF-KF}$ . Od svih tih spojeva najvažniji je kalijum-hidrogendifluorid, a izvjesnu primjenu u tehnici imaju i polifluoridi kalijuma.

**Kalijum-hidrogendifluorid**, kalijum-bifluorid,  $\text{KHF}_2$ , kristalizira u više modifikacija; t. t.  $239^\circ\text{C}$ . Topljiv je u vodi; njegove vodene otopine reagiraju kiselo i nagrizažu staklo. Između  $400$  i  $500^\circ\text{C}$  cijepa se kalijum-hidrogendifluorid na neutralni kalijum-(mono)fluorid i fluorovodičnu kiselinu. Proizvodi se iz fluorovodične kiseline i kalijum-hidroksida ili kalijum-karbonata miješanjem u odgovarajućem omjeru. Najvažnije je područje primjene kalijum-hidrogenfluorida proizvodnja elementarnog fluora (v. naprijed). Njegovo svojstvo da se razlaže pod utjecajem topline iskorištava se za dobivanje čistog bezvodnog fluorovodika. Osim toga se kalijum-difluorid upotrebljava kao taljivo pri lemljenju, posebno srebra, za konzerviranje drva, matiranje stakla, dezinfekciju u industriji vrenja, uklanjanje rđe sa tekstilija, itd.

**Kalijum-polifluoridi**, kao i kalijum-hidrogendifluorid, upotrebljavaju se kao sastojak elektrolita u proizvodnji fluora, a imaju stanoviti značaj također kao fungicidi i insekticidi.

**Fluoridi natrijuma.** Fluoridima kalijuma analogni su natrijum-(mono)fluorid,  $\text{NaF}$  i natrijum-hidrogendifluorid,  $\text{NaHF}_2$ .

**Natrijum-fluorid**,  $\text{NaF}$ , bijela je tvar koja kristalizira u kubnom sistemu; t. t.  $992^\circ\text{C}$ ; t. k.  $1695^\circ\text{C}$ . Topljivost u vodi mu je  $4\text{ g}/100\text{ ml}$  na  $0^\circ\text{C}$  i malo se mijenja s temperaturom. Nalazi se u prirodi kao mineral vilomit (williamit). Proizvodi se isključivo neutralizacijom natrijumske lužine fluorovodičnom kiselinom u poolovljenim kotlovima; pri tome se taloži kao bijeli kristalni prah, koji se onda odijeli od matičnog luga i suši. Natrijum-fluorid upotrebljava se prvenstveno u metalurgiji i to kao sastojak taljiva u proizvodnji Siemens-Martinovog čelika i kod lemljenja ili zavarivanja lakih metala. Kao taljivo natrijum-fluorid upotrebljava se i u emajlima i keramičkim proizvodima. Osim toga natrijum-fluorid upotrebljava se i za konzerviranje drva i tutkala, dezinfekciju u industriji vrenja, u naročitim slučajevima i za pripremu insekticida, a ima stanoviti značaj kao dodatak vodi za

piće u borbi protiv zubnog karijesa, kao i za lokalnu obradu zubi u istu svrhu. Natrijum-fluorid može se upotrijebiti i za apsorpciju fluorovodika iz plinova i organskih tekućina.

**Natrijum-hidrogendifluorid**, natrijumbifluorid,  $\text{NaHF}_2$ , bijela je kristalna sol. Njegove vodene otopine reagiraju kiselo. Grijanjem se brže cijepa nego kalijum-hidrogendifluorid; pri tome otcjepljivanje fluorovodika započinje već na  $200^\circ\text{C}$ , a na  $400^\circ\text{C}$  disocijacijski tlak iznosi 1 at. Natrijum-hidrogendifluorid proizvodi se, analogno kalijum-hidrogendifluoridu, iz fluorovodične kiseline i natrijumske lužine, ili iz fluorovodične kiseline i kuhinjske soli u kotlovima obloženim olovom, kaučukom, ili ugljičnim opekama. Upotrebljava se, također, kao dodatak elektrolitu u proizvodnji fluora, ali u mnogo manjoj mjeri nego kalijum-hidrogendifluorid, a u stanovitvoj mjeri i u pranju rublja kao sredstvo za neutralizaciju alkalija i za bijeljenje, jer uklanja mrlje od žljeza.

**Fluoridi amonijuma.** Analogno ionima alkalnih metala, i amonijum-ion tvori s fluorom (mono)fluorid,  $\text{NH}_4\text{F}$ , hidrogendifluorid,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , i niz hidrogenpolifluorida.

**Amonijum-fluorid**,  $\text{NH}_4\text{F}$ , bezbojna je tvar koja kristalizira u heksagonskim listićima. Vrlo je lako topljiv u vodi. Kako nad čvrstim amonijum-fluoridom tako i nad njegovim otopinama vlada znatan parcijalni tlak amonijaka, tako da stajanjem na zraku, a pogotovo grijanjem,  $\text{NH}_4\text{F}$  prelazi u amonijum-hidrogendifluorid. Amonijum-fluorid proizvodi se kristalizacijom iz otopine dobivene uvođenjem amonijaka u fluorovodičnu kiselinu ili u vodene otopine amonijum-hidrogendifluorida. Upotrebljava se za sprečavanje nepoželjnih vrenja u pivovarama i destilerijama i kao sastojak elektrolita za jedan postupak površinske zaštite metala na bazi magnezijuma.

**Amonijum-hidrogendifluorid**, amonijum bifluorid, kiseli amonijum-fluorid,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , najpostojaniji je i ujedno najvažniji spoj iz ove skupine. Također se lako otapa u vodi; njegove vodene otopine reagiraju kiselo i iz njih on kristalizira u rompskim prizmama. Dobiva se uvođenjem amonijaka u fluorovodičnu kiselinu prikladne koncentracije, u miješalicama obloženim ugljičnim opekama, i kristalizacijom iz dobivene otopine. Amonijum-hidrogendifluorid upotrebljava se za slične svrhe u industriji vrenja kao i neutralni amonijum-fluorid i za konzerviranje drva kao fluorida alkalnih metala, ali najviše kao sredstvo za obradu stakla u smjesi s fluorovodičnom kiselinom, natrijum- i barijum-sulfatom. Uz to se amonijum-hidrogendifluorid upotrebljava i za čišćenje parnih kotlova, hladnjaka i radijatora, kao dodatak pri pranju tekstilija zamrlih od  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , za čišćenje fasada i za elektrolitičko poliranje metala.

**Fluoridi urana.** Uran tvori s fluorom niz spojeva; tehnički su među njima važni uran-tetrafluorid i uran-heksafluorid.

**Uran-tetrafluorid**,  $\text{UF}_4$ , zelen je kristalni prah. Proizvodi se zagrijavanjem uran-dioksida na  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  u struji fluorovodika, ili bolje zagrijavanjem triuran-oktaoksida, ili uran-trisulfida u struji difluordiklormetana na  $400^\circ\text{C}$ . Nakon toga se nastali uranski spojevi otope u vodi i talože fluorovodičnom kiselinom ili amonijum-fluoridom kao  $\text{UF}_4$  ili njegovi kompleksi. Uran-tetrafluorid ishodna je tvar za dobivanje metalnog urana.

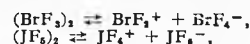
**Uran-heksafluorid**,  $\text{UF}_6$ , u čistom je stanju bijela kristalna masa koja sublimira na  $56,2^\circ\text{C}$ , tako da je tlak njezinih para znatan već na običnoj temperaturi, pa se na zraku jako dimi. Trojna tačka mu je na  $64,05^\circ\text{C}$ . S vodom reagira žestoko uz nastajanje oksifluorida, u odsutnosti vlage ne nagriza većinu metala ni staklo; reduktivna sredstva kao što su vodik, sumpor, fosfor, itd. reduciraju ga na uran-tetrafluorid.

Uran-heksafluorid može se proizvesti djelovanjem fluora na uran-tetrafluorid ili prevodenjem struje elementarnog fluora preko oksida urana, uranskih ruda ili uran-tetrafluorida u posudama od nikla na najmanje  $600^\circ\text{C}$  (na nižim temperaturama lako nastaju znatne količine oksifluorida). Iza toga se uran-heksafluorid kondenzira u hladenim posudama i rastali pod tlakom koji vlada na njegovoj trojnoj tački (nešto preko 1 at). Može se čuvati u dobro zatvorenim posudama od kremenog stakla, čelika, nikla, itd.

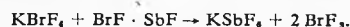
Uran-heksafluorid je međuprodukt u proizvodnji nuklearnog goriva. Izotopi urana  $^{238}\text{U}$  i  $^{235}\text{U}$  razdvajaju se postupcima difuzije njihovih hlapljivih fluorida (v. *Difuzija*, TE 3, str. 310).

**Fluoridi halogena.** Svi halogeni tvore spojeve s fluorom. Zajedničko je svojstvo svih fluorida halogenâ da su, kao i fluor, moćni oksidansi, pa žestoko reagiraju s vodom i s većinom organskih spojeva koji sadrže vodik. Oni osim toga reagiraju više ili manje snažno na nižim ili na višim temperaturama sa svim metalima kad su ti dovoljno usitnjeni. U kompaktnom stanju, naprotiv, mnogi metali odolijevaju djelovanju fluorida halogenâ. Tako je, npr., obični čelik upotrebljiv kao građevni materijal uređaja i instalacija za skladištenje i transport fluorida halogenâ na običnim, a nikal i na višim temperaturama. Na običnim temperaturama i kad nije prisutna voda za to su upotrebljivi i neki laki metali, kao što su magnezijum i aluminijum i njihove legure. Fluoridi halogenâ reagiraju i sa svim nemetalnim elementima izuzevši skupinu plemenitih plinova, dušik, kisik i, naravno, sam fluor. Fluoridi broma reagiraju žešće nego fluoridi joda, a fluoridi klora žešće nego fluoridi broma. Fluoridi halogenâ reagiraju i s velikim brojem anorganskih spojeva; npr. s mnogim oksidima stvaraju oksifluoride i fluorida, s halogenidima metalâ stvaraju fluorida i oslobađaju halogene, itd.

U tekućem stanju fluorida broma i joda zanimljivi su kao reakcijski mediji jer se u tom stanju dimeriziraju i disociraju prema jednadžbama



te tvore niz kompleksnih spojeva sa fluorida metala. Ti spojevi djeluju kao (Lewisove) kiseline ili baze (npr.  $\text{BrF}_2$  sa  $\text{SbF}_3$  tvori spoj  $\text{BrF}_2 \cdot \text{SbF}_6$ , koji djeluje kao kiselina, a sa  $\text{KF}$  spoj  $\text{KBrF}_4$ , koji djeluje kao baza. Reakcijama između takvih kiselina i baza postaju pristupačni novi spojevi koji se mogu smatrati njihovim solima, npr.



Fluoridi klora ne pokazuju takva svojstva.

Poznata su tri fluorida broma: brom-(mono)fluorid,  $\text{BrF}$ , brom-trifluorid,  $\text{BrF}_3$ , i brom-pentafluorid,  $\text{BrF}_5$ . Poznati fluorida joda su jod-(mono)fluorid,  $\text{JF}$ , jod-pentafluorid,  $\text{JF}_5$ , i jod-heptafluorid,  $\text{JF}_7$ . Poznata su i dva fluorida klora: klor(mono)fluorid,  $\text{ClF}$  i klor-trifluorid,  $\text{ClF}_3$ . Od svih tih spojeva najvažniji je klor-trifluorid. Stanovitu važnost ima i brom-trifluorid, a fluoridi joda su manje važni.

**Klor-trifluorid**,  $\text{ClF}_3$ , t. t.  $-83^\circ\text{C}$ , t. k.  $11,3^\circ\text{C}$ , u tekućem stanju je žutozelen, a u plinovitom gotovo bezbojan. Miješa se s bezvodnim fluorovodikom u svim omjerima. Topljiv je u tetrahlormetanu i nekim fluorougljikima. Izvanredno je reaktivan; naročito u tekućem stanju reagira s mnogim tvarima uz pojavu vatre; reakcije klor-trifluorida s organskim supstancijama često su eksplozivne. Ipak se, uz prikladne mjere opreza, može njime rukovati dosta sigurno (zaporni organi bez maziva i neoksidirane površine metala ili prethodno prevođenje oksidnih prevlaka u fluoridne, zaštitne obloge od gume, azbesta, itd.). Klor-trifluorid proizvodi se iz elemenata u reakcijskim cijevima od bakra, nikla, ili monel-metalâ na  $280^\circ\text{C}$ ; nakon reakcije kondenzira se u željeznim posudama na  $-60^\circ\text{C}$ , pa se čisti od malih primjesa fluora i klora destilacijom na  $0^\circ\text{C}$ . U drugom svjetskom ratu klor-trifluorid se upotrebljavao kao sredstvo za stvaranje plamena i paljenje u naročite svrhe i zato se proizvodio u stanovitvoj mjeri. Danas se upotreba klor-trifluorida zasniva na njegovom ponašanju sličnom ponašanju fluora i okolnosti da se njime lakše rukuje nego fluorom. Primjena klor-trifluorida za izdvajanje urana u obliku uran-heksafluorida iz proizvodâ nuklearne fisije predmet je opsežnih istraživanja u USA, SSSR i Velikoj Britaniji. Klor-trifluorid također je zanimljiv kao potencijalno gorivo za rakete. Stanovite količine klor-trifluorida troše se za rezanje cijevi u bušotinama kod traženja i crpljenja nafte i za regeneraciju sredstava za fluoriranje organskih spojeva, kao npr. za regeneraciju  $\text{CoF}_3$  iz  $\text{CoF}_2$ . Osim toga klor-trifluorid sam se upotrebljava za fluoriranje organskih spojeva, najčešće razrijeden nekim drugim spojem koji ne učestvuje u reakciji, npr. fluorovodikom.

O brom-trifluoridu,  $\text{BrF}_3$ , v. *Brom*, TE 2, str. 542.

**Fluoridi joda** zanimljivi su utoliko što se njihove reakcije s organskim spojevima mogu lakše podvrgnuti kontroli radi stvaranja definiranih proizvoda nego reakcije fluorida drugih halogena. Posebno se to odnosi na jod-monofluorid. Za kemijsku tehniku najzanimljivije su njegove adicije na nezasićene veze između atoma ugljika.

**Fluoridi kisika.** Spojevi iz ove skupine nazivaju se i oksidima fluora, ali s obzirom na to da je fluor elektronegativniji dio njihove molekule, ispravno je smatrati ih fluoridima. Poznata su četiri takva spoja: oksigen-difluorid,  $OF_2$ , dioksigendifluorid,  $O_2F_2$ , trioksigendifluorid  $O_3F_2$  i tetraoksigendifluorid,  $O_4F_2$ . Za razliku od spojeva drugih halogena s kisikom, oksigenfluoridi nisu anhidridi oksokiselina fluora, jer takve kiseline nisu poznate.

*Oksigen-difluorid*,  $OF_2$ , bezbojan je, vrlo otrovan plin koji žestoko djeluje na dišne organe; t. t.  $-223,8^\circ C$ ; t. k.  $-145,3^\circ C$ . Malo se otapa u vodi; ta otopina nije kisela, a djeluje oksidativno. Oksidativno djelovanje oksigen-difluorida najvažnije je svojstvo zbog kojega je tehnički zanimljiv.

Najprikladnija je metoda za tehničko dobivanje oksigen-difluorida fluoriranje koncentrirane otopine natrijumske lužine (v. str. 494). Ako je otopina razrijeđena, istovremeno nastupa i reakcija fluora s hidroksidnim ionima uz nastajanje fluorid-iona i razvijanje kisika.

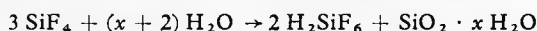
Oksigen-difluorid vrlo je perspektivan oksidant za raketna goriva poput hidrazina i kerazina, jer omogućava velike specifične impulse, a zbog razmjerno velike gustoće zahtijeva rezervoare manje zapremine i težine.

Ostali fluoridi kisika nepostojani su i stoga su tehnički manje zanimljivi. Najzanimljiviji među njima je trioksigendifluorid, i to kao dodatak tekućem kisiku u propulzijskim sustavima raketa, jer su te otopine razmjerno postojane u rezervoaru i samozapaljive u dodiru s gorivom.

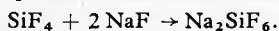
**Fluoridi sumpora.** Sumpor tvori s fluorom veći broj binarnih spojeva, a i spojeva u čijim se molekulama nalaze, uz sumpor i fluor, i atomi drugih elemenata. Od svih tih spojeva stanoviti tehnički značaj ima samo *sumpor-heksafluorid*,  $SF_6$ . To je vrlo težak plin (25 puta teži od zraka), bez boje i mirisa, nezapaljiv i neotrovan, a na niskim i umjerenim temperaturama indiferentan prema drugim tvarima gotovo kao dušik. Proizvodi se prevođenjem fluora preko sumpora u hlađenim posudama od nikla ili monel-metala; dobiveni plin čisti se čvrstim kalijum-hidroksidom ili kalijumskom lužinom, suši i rektificira. Primjena sumpor-heksafluorida zasniva se na njegovoj postojanosti, kemijskoj inertnosti i njegovoj velikoj (električnoj) probojnoj čvrstoći. Upotrebljava se u elektrotehnici kao sredstvo za gašenje luka, kao dielektrik i izolator (v. članak *Električni sklopni aparati*, TE 4, str. 128). Nalazi niz primjena i u visokofrekvencijskoj tehnici.

**Fluoridi silicijuma** (fluorsilani). U ovu skupinu ubrajaju se silicijum-tetrafluorid,  $SiF_4$ , silicijum-heksafluorid,  $SiF_6$  i heksafluordisilan  $Si_2F_6$ . Tehnički je među njima važan samo silicijum-tetrafluorid.

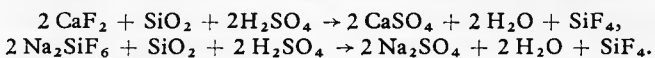
*Silicijum-tetrafluorid*,  $SiF_4$ , bezbojan je, dosta otrovan plin oštrog mirisa, koji se dimi na vlažnom zraku; t. t.  $-90,2^\circ C$ ; t. k.  $-95,0^\circ C$ . Reagira s alkalnim metalima uz pojavu plamena; pri tome nastaju fluoridi alkalijskih i silicijum. Slično reagira i s aluminijumom na višim temperaturama. S amonijakom i aminima stvara adicijske spojeve, a sa silicijum-tetrakloridom sva tri moguća klorofluorida. S vodom reagira prema reakcijskoj jednadžbi



uz nastajanje heksafluorsilikovodične kiseline. Zanimljivo je da s fluorovodikom reagira samo u vodenoj otopini, ali s alkaljskim fluoridima spremno stvara fluorosilikate

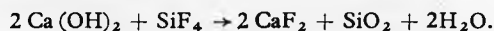


Glavne količine silicijum-tetrafluorida dobivaju se u otpadnim plinovima od raščinjavanja prirodnih fosfata i fluorita sumpornom kiselinom u proizvodnji fosforne kiseline mokrim postupkom (v. *Fosfor*) i umjetnih gnojiva (v. *Umjetna gnojiva*). Iz tih plinova rekuperira se  $SiF_4$  u obliku heksafluorsilikovodične kiseline ili fluorosilikata. Kako transport komprimiranog plina nije ekonomičan, udaljeni potrošači sami proizvode silicijum-tetrafluorid na jedan od načina koji se zasnivaju na reakcijama



Osim za proizvodnju heksafluorsilikovodične kiseline i fluorosilikata, silicijum-tetrafluorid upotrebljava se u stanovitim količinama za proizvodnju sintetskog kriolita (v. str. 498), za začepljivanje

vanje pora vodonosnih slojeva u naftnim bušotinama i sve više za poboljšavanje svojstava betona, naročito u proizvodnji montažnih konstrukcijskih elemenata. U tom području primjena mu se zasniva na ovoj reakciji:



Proizvodi ove reakcije začepljuju pore betona za vrijeme vezanja i očvršćivanja, time ga čine otpornijim prema koroziji i habanju i povećavaju mu čvrstoću.

**Heksafluorsilikovodična kiseline.** Kako bezvodni fluorovodik ne reagira sa silicijum-tetrafluoridom, heksafluorsilikovodična kiseline ne može se dobiti u čistom stanju, već samo u vodenoj otopini. Zbog toga se u praksi pod nazivom heksafluorsilikovodična kiseline razumijeva ta otopina. Ona je dosta jaka kiselina, pa reagira s razrijeđenim hidroksidima i karbonatima i s nekim metalima stvarajući fluorosilikate. Zbog slabe topljivosti nekih fluorosilikata, oni se mogu istaložiti iz vodenih otopina drugih soli, npr.



Koncentrirane lužine, pak, razaraju heksafluorsilikovodičnu kiselinu, npr.



uz nastajanje fluorida i kremene kiseline. Ovoj reakciji srodna je i reakcija heksafluorsilikovodične kiseline s aluminijum-hidroksidom (v. str. 497). Heksafluorsilikovodična kiseline reagira i s hidrazinom, hidroksilaminom i alifatskim, aromatskim i heterocikličkim aminima, stvarajući također fluorosilikate.

Najveće količine heksafluorsilikovodične kiseline proizvode se kod pranja otpadnih plinova u proizvodnji fosforne kiseline mokrim postupkom i fosfatnih gnojiva; mnogo manje količine dobivaju se iz kremene kiseline i fluorovodične kiseline (v. str. 496).

Heksafluorsilikovodična kiseline upotrebljava se izravno kao sredstvo za fluoriranje vode, za dezinfekciju u industriji vrenja, za konzerviranje drva, poboljšanje svojstava građevinskog materijala, posebno cementa i betona, za obradu kože, elektrolitičku rafinaciju olova, elektropliranje kroma, obradu staklenih površina, kao katalizator za reakcije acetilena s fenolima, aminima, itd. i za proizvodnju fluorosilikata i fluorida.

Soli heksafluorsilikovodične kiseline, fluorosilikati, proizvode se opreznom neutralizacijom heksafluorsilikovodične kiseline lužinama, ili taložnim reakcijama. Među njima najvažniji je dinatrijum-heksafluorosilikat, kao najjeftiniji nosilac fluora, s obzirom na to da se može dobiti taloženjem iz otopine kuhinjske soli nečistom heksafluorsilikovodičnom kiselinom. Dinatrijum-heksafluorosilikat najviše se upotrebljava za fluoriranje vode, za proizvodnju sintetskog kriolita i za slične druge svrhe kao heksafluorsilikovodična kiseline. Heksafluorsilikati aluminijuma, magnezijuma, olova i cinka, poznati u trgovini kao *fluati*, upotrebljavaju se u građevinarstvu za postizanje veće nepropusnosti i veće kemijske i mehaničke otpornosti površina objekata od materijala koji sadrže vapno.

#### ORGANSKI SPOJEVI FLUORA

Prvi izvještaji o priređivanju alifatskih spojeva fluora javljaju se tridesetih godina prošlog stoljeća, ali temelj za sistematsko istraživanje tog područja dao je tek F. Swarts (1900/25) uvođenjem antimon-trifluorida kao sredstva za fluoriranje. Tehnički značaj dobili su alifatski spojevi fluora 1930 kada je N. Henne spoznao da se mogu primijeniti u tehnici hlađenja. Kemija organskih spojeva fluora počela se naglo razvijati za vrijeme drugog svjetskog rata u USA, kad su za rješavanje problema brtvljenja i podmazivanja pri izdavanju izotopa urana U-235 za atomsku bombu postale potrebne izvanredno postojane tvari.

**Nomenklatura organskih spojeva fluora.** Pored imena spojeva obrazovanih u skladu s principima racionalnih sistema organske nomenklature, u literaturi se nalaze imena organskih spojeva fluora pri čijem su obrazovanju primijenjena, radi pojednostavnjenja imena, niska posebna pravila. Tako se prefiksom 'per-' označuju spojevi u kojima su svi vodikovi atomi ishodnog spoja vezani za ugljik zamijenjeni fluorom, osim onih čijom bi se zamjenom priroda funkcionalnih grupa izmijenila. Npr. perfluoropropileter je spoj  $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_3$ , koji se prema nomenklaturi IUPAC zove heptafluoropropoksiheptafluoropropan. Tzv. H-nomenklatura primjenjuje se na polifluorirane spojeve koji sadrže najviše 4 atoma H i u kojima je omjer vodik/halogen



najviše 3. Prema toj nomenklaturi spoj se naziva kao da je osnovna tvar spoj u kojem su svi atomi vodika vezani za ugljik (osim onih u funkcionalnim grupama) zamijenjeni fluorom, te se u imenu označuje koji je atom vodika ostao nezamijenjen fluorom. Npr. spoj  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (prema nomenklaturi IUPAC: 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-undekaf fluor-*n*-heksanol) naziva se 1H, 1H-undekaf fluor-*n*-heksanol. Spojevi koji u molekulama sadrže samo atome fluora i ugljika nazivaju se fluorougljicima, spojevi koji uz atome fluora i ugljika sadrže u molekulama još i atome vodika i/ili atome drugih halogena nazivaju se fluorougljikovodicima, halogenfluorougljikovodicima i halogenfluorougljicima.

**Svojstva organskih spojeva fluora.** Uslijed krajnje velikog elektronegativiteta fluora i prisutnosti nesparenih elektrona u njegovu atomu, veza C—F vrlo je čvrsta. Zbog toga su organski spojevi fluora mnogo postojaniji od analognih spojeva drugih halogena i fluoriranjem se mogu dobiti tvari s najnižim dosad poznatim površinskim energijama. Promjene temperatura taljenja i ključanja koje prate napredovanje fluoriranja ishodnih tvari manje su značajne. Fluor stabilizira vodikove atome susjednih grupa; ti se atomi teško supstituiraju, ali se mogu lako otcijepiti kao protoni, pa otopine takvih spojeva reagiraju kiselo. (Fluor ne utječe na isti način na vodikove atome grupe u kojoj se sam nalazi.)

Zbog toga što je atom fluora, iako veći od vodikova atoma, mnogo manji od atoma drugih halogenih elemenata, s fluorom se mogu izvesti opsežnije supstitucije nego s drugim halogenima, a lanac ugljikovih atoma u fluoriranim spojevima bolje je zaštićen nego u analognim spojevima drugih halogena.

Fluoriranjem bočnih lanaca aromatskih spojeva ne mijenja se aromatski karakter tih spojeva, ali on slabi kad se fluorom supstituiraju vodikovi atomi njihove jezgre.

Toksičnost organskih spojeva fluora vrlo je različita. Tako, npr. alifatski spojevi fluora, naročito fluor-klor-alkani i -cikloalkani, koji se upotrebljavaju kao sredstva za prenos topline u tehnici hlađenja pod imenom Freoni, u usporedbi s analognim derivatima drugih halogena, gotovo su sasvim neotrovni, pa se njihove dozvoljene maksimalne koncentracije u radnim prostorijama kreću uglavnom oko 1‰, a i više. Naprotiv su npr. mono-fluorocetna kiselina i njene soli s alkalnim metalima, kao i njeni esteri, izvanredno jaki otrovi. Zanimljivo je da je otrovnost trifluorocetne kiseline i njenih derivata mala. Kako je, dakle, teško iz sastava i strukture nekog organskog spoja fluora zaključiti da li je on otrovan, općenito se preporuča smatrati ga takvim dok se ne utvrdi suprotno.

**Opći postupci dobivanja organskih spojeva fluora.** Topline nastajanja veza C—F i H—F znatno su veće od toplina nastajanja veza F—F i C—C, pa je izravno fluoriranje vrlo egzoterman proces. Stoga može doći do razaranja strukture ishodne tvari ako se toplina reakcije ne odvede vrlo brzo. S obzirom na to da se toplina ne može dovoljno brzo odvesti kad se za fluoriranje upotrebljava čisti fluor, organski spojevi fluora ne mogu se dobiti jednostavnim metodama halogeniranja uobičajenim za dobivanje organskih spojeva drugih halogenih elemenata, jer pri takvom fluoriranju dolazi do cijepanja kako veza C—H, tako i veza C—C, uz izrazitu sklonost nastajanju najpostojanijih spojeva (HF i  $\text{CF}_4$ ).

Za uvođenje fluora u molekule ishodne tvari najčešće se primjenjuje *zamjena atoma drugih halogenih elemenata fluorom*. Iako se pri tome najčešće zamjenjuje atom klora, u praksi se kao osnovne sirovine najviše upotrebljavaju baš klorirane ishodne tvari, jer se kod fluoriranja tih supstancija pojavljuju sporedne reakcije u manjem opsegu nego kad se za to upotrebljavaju bromirani, a pogotovo jodirani derivati. Klorirane su ishodne tvari također jeftinije i lakše se dobiju. Kao sredstva za fluoriranje upotrebljavaju se, već prema reaktivnosti atoma klora, fluorovodik ili različiti fluoridi metala (kalijum-fluorid, fluoridi antimona, srebra, žive, pa i sumpor-tetrafluorid).

*Zamjena atoma vodika fluorom* značajna je za proizvodnju fluorougljikâ iz ugljikovodikâ. Kao sredstva za fluoriranje pri tom služe fluoridi metala višeg valentnog stupnja (od kojih se najčešće upotrebljava  $\text{CoF}_3$ ), ili elementarni fluor. Reakcije ove zamjene s pomoću fluorida metala heterofazne su. Pri tome se pare ugljikovodika prevode preko fluorida na temperaturi od 150 do 450°C. Ako ugljikovodik ima visoku točku ključanja, reakcija se izvodi između čvrste i tekuće faze.

Reakcije zamjene ove vrste s pomoću elementarnog fluora najčešće se obavljaju u parnoj fazi. Pri tome se fluor i pare ugljikovodika najprije odvojeno razrijede dušikom, a onda se dovode

u dodir u reakcijskim komorama ispunjenim posrebnim ili pozlaćenim strugotinama bakra na 140°C. Strugotine metala služe za odvođenje topline reakcije. Ipak je takvo fluoriranje praćeno nizom sporednih reakcija koje su posljedica cijepanja veza među atomima ugljika.

Reakcije zamjene atoma vodika fluorom mogu se provesti i postupkom elektrolize u tekućem bezvodnom fluorovodiku. Taj elektrokemijski postupak fluoriranja upotrebljava se za fluoriranje acilhalogenidâ, sulfonilhalogenidâ, eterâ, karboksilnih kiselina i primarnih i sekundarnih amina i njihovih halogenih derivata. Pri tome se elektroliza provodi ispod napona oslobađanja fluora, na temperaturama u blizini 0°C, jer je iznad te temperature tlak para HF već odviše visok, a ispod nje vodljivost elektrolita odviše mala. Ona se katkada povećava dodatkom natrijum-, ili litijum-fluorida. Mehanizam procesa još je dosta slabo poznat.

*Adicija fluora na dvostruke veze nezasićenih alifatskih i aromatskih spojeva* vrši se najprikladnije s pomoću kobalt-trifluorida, ali pri tome dolazi i do zamjene vodikovih atoma fluorom. Za adiciju fluora na dvostruke veze halogenalkena upotrebljava se smjesa olovo-dioksida i fluorovodika, a antimonpentaklorid prikladan je za adiciju fluora na konjugirane dvostruke veze perkloralkena. Adicija fluorovodika na alkenne prikladna je za proizvodnju mono-fluor-spojeva. Da bi se potisnula polimerizacija alkenâ, ovi postupci fluoriranja provode se na niskim temperaturama. Kada se na ovaj način fluoriraju klorirani alkeni, atomi vodika (iz molekula fluorovodika) adiraju se na ugljikove atome na kojima se već nalazi veći broj vodikovih atoma, a atomi fluora na one ugljikove atome na kojima se nalazi najveći broj atoma klora i najmanji broj atoma vodika. Osim toga u nekim slučajevima dolazi i do zamjene atoma klora fluorom. Udruživanje ovih dviju reakcija iskorištava se u proizvodnji difluor-spojeva iz kloralkena. Reakcije adicije fluorovodika na dvostruke veze općenito su to tromije što je nezasićeni spoj više kloriran, pa je za neke potreban i katalizator (najčešće  $\text{BF}_3$ ), a neprovedive su s potpuno halogeniranim alkenima.

*Adicija fluorovodika na trostruke veze* alkinâ odvija se po pravilu lako već na nižim temperaturama. Jedino aceten tromije stupa u ovu reakciju, te se ona mora katalizirati spojevima žive za proizvodnju vinilfluorida, a bor-trifluoridom za proizvodnju difluoretana.

*Zamjena amino-grupe aromatskih amina fluorom* praktički je jedina mogućnost proizvodnje aromatskih spojeva s fluorom vezanim u jezgri. Jedan tehnički postupak za to osniva se na diazotiranju aromatskog amina u bezvodnom fluorovodiku čvrstim natrijum-nitritom i toplinskom razaranju otopine dobivenog diazonijumfluorida (v. dalje).

### Alifatski spojevi fluora

Od alifatskih spojeva koji sadrže fluor tehnički su najvažniji samim fluorom ili klorom i fluorom supstituirani alifatski ugljikovodici, zasićeni (fluoralkani i klorfluoralkani) i nezasićeni (fluoralkeni i klorfluoralkeni), i supstituirane alifatske monokarbonske kiseline (posebno fluorocetne kiseline). Fluoralkani i fluoralkeni u kojima nisu svi atomi vodika supstituirani atomima fluora nazivaju se i alifatskim fluorougljikovodicima; ako ne sadrže vodika, nazivaju se i alifatskim fluorougljicima ili perfluoralkanima odn. -alkanima.

**Fluoralkani** (fluorparafini). *Monofluoralkani* (alkilfluoridi) ne zamjenjuju svoj atom fluora pod uvjetima pod kojima ostali monohalogen-alkani zamjenjuju svoj halogen. To se npr. očituje u znatno višoj postojanosti primarnih monofluoralkana prema djelovanju vodene i alkoholne kalijske lužine. Međutim, sekundarni i tercijarni monofluoralkani pri tom su daleko osjetljiviji od primarnih, te otcjepljuju fluorovodik i prelaze u alkenne. Mnogi od njih raspadaju se već pri destilaciji. Monofluoralkani proizvode se adicijom fluorovodika na olefine, ili iz alkilklorida, -bromida, i -jodida sa  $\text{HgF}_2$ , ili iz alkilklorida i -bromida sa KF.

*Difluoralkani* čiji su atomi fluora vezani za susjedne ugljikove atome (npr. 1,2-difluoretan) također su skloni otcjepljivanju fluorovodika. Naprotiv difluoralkani s atomima fluora na istom ugljikovom atomu (npr. 1,1-difluoretan) postojani su; oni ne reagiraju s alkalijama, a dobivaju se iz analognih diklor-spojeva sa  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{HgF}_2$  ili fluorovodikom. Pri tome se najlakše fluoriraju diklor-

metilenske grupe koje se nalaze između dvije alkinne. 1,1-Difluo-  
etan dobiva se adicijom fluorovodika na aceten.

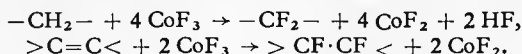
**Trifluoralkani** čiji se atomi fluora nalaze u trifluorometilnoj  
grupi naročito su postojani. Dobivaju se iz analognih triklor-  
spojeva sa fluorovodikom. Najvažniji spojevi iz ove skupine su  
trifluorometan (fluoroform),  $\text{CHF}_3$ , poznat kao član familije freona  
pod oznakom F-23, i 1,1,1-trifluo-  
retan,  $\text{CF}_3 \cdot \text{CH}_3$ , poznat  
takoder kao freon F-134. Trifluorometan je bezbojan i neotrovan  
plin; t. t.  $-160^\circ\text{C}$ , t. k.  $-82,5^\circ\text{C}$ ; kritički tlak mu je 50 at,  
a kritična temperatura  $(25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .

**Fluoralkani s jednim atomom vodika u molekuli.** Općenito se  
spojevi skupine fluorouglikovodika s jednim vodikovim atomom  
u molekuli (čiji je prvi član netom spomenuti trifluorometan)  
odlikuju, iako ne toliko koliko fluoro-uglični spojevi, razmjernom  
inertnošću, pa su zbog toga tehnički zanimljivi. Dobivaju se  
adicijom fluorovodika na perfluoralkine, ili dekarboksiliranjem  
perfluorkarbonskih kiselina u prisutnosti piridina ili srebro-oksida.

**Perfluoralkani (alifatski fluorougličici).** Slabost međumole-  
kularnih sila u tim spojevima i mala moć polarizacije atoma fluora  
očituje se (osim kod tetrafluorometana, heksafluorometana i oktafluor-  
propana) među ostalim u tome što oni imaju niže točke ključanja  
nego ugljikovodici od kojih se izvode i što imaju općenito više  
točke taljenja. Perfluoralkani se po pravilu slabo tope i u polarnim  
i u nepolarnim otapalima, ne otapaju se ni u vodi, ni u fluorovodiku,  
vrlo malo u organskim hidroksilnim spojevima, malo bolje u ugljiko-  
vodicima, a jače u eterima, kloriranim ugljikovodicima i klor-  
fluor-spojevima.

Perfluoralkani su negorivi, neotrovni i potpuno postojani  
prema djelovanju kiselina, lužina i sredstava za oksidaciju. Raz-  
gradnja perfluoralkana toplinom najčešće nastupa tek u području  
temperatura između  $800$  i  $1000^\circ\text{C}$ , i to samo na vezama uglji-  
kovog lanca. Tercijarne veze ugljikovih atoma perfluoralkana cijepa-  
ju se na nešto nižim temperaturama ( $600 \dots 650^\circ\text{C}$ ). Perfluoralkani  
mogu se potpuno razoriti alkalnim metalima na  $400 \dots 500^\circ\text{C}$ ,  
otopinom natrijuma u tekućem amonijaku na običnoj tempera-  
turi i fino razmrvljenim kremenom iznad  $400^\circ\text{C}$ , uz nastajanje  
fluorida alkalijskog, odnosno silicijum-tetrafluorida.

Perfluoralkani mogu se proizvoditi djelovanjem kobalt-tri-  
fluorida ili srebro-difluorida na zasićene ili nezasićene ugljiko-  
vodike. Pri tome se odvijaju ove reakcije:



Tehnički se ove reakcije izvode tako da se pare hlapljivih ugljiko-  
vodika na temperaturi između  $150$  i  $450^\circ\text{C}$  (već prema prirodi  
reaktanata i proizvoda) prevode preko kobalt-trifluorida u reakcij-  
skoj cijevi u kojoj se on stalno prevrće mješalom. Ako ugljiko-  
vodici nisu hlapljivi, polagano se dokapavaju na kobalt-trifluorid,  
a proizvod otparava. Reakcijom nastali kobalt-difluorid prevodi  
se u trifluorid elementarnim fluorom. Ovaj se postupak primjenjivao  
u USA za vrijeme rata, ali on je skup zbog visoke cijene kobalt-  
trifluorida, pa se pokušava nadomjestiti postupkom s razrije-  
đenim fluorom ili elektrolizom (v. naprijed).

Perfluoralkani upotrebljavaju se kao otapala, maziva, hidra-  
uličke tekućine, prenosioci topline, električna izolacijska ulja,  
sredstva za impregniranje brtvila, manometarske tekućine, omekšiva-  
či za Teflon, a niži članovi familije još i kao sredstva za prenos  
toplina u tehnici hlađenja. Tako je npr. tetrafluorometan,  $\text{CF}_4$ ,  
poznat kao freon F-14.

**Perfluorcikloalkani** vrlo su srodni perfluoralkanima i upo-  
trebljavaju se za slične svrhe. Dobivaju se iz odgovarajućih  
ugljikovodika pomoću kobalt-trifluorida. Tako je npr. oktafluor-  
ciklobutan  $\begin{matrix} \text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2 \\ | \\ \text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2 \end{matrix}$  poznat kao Freon F-C 318.

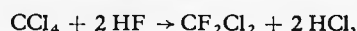
**Klorfluoralkani.** Ovi spojevi, od njih posebno niskomole-  
kularni iz familije klorfluorugličika i klorfluoruglikovodika s  
jednim atomom vodika u molekuli, najvažniji su organski spojevi  
fluora jer se, pored toga što imaju svojstva povoljna za primjenu  
u različnim područjima tehnike, odlikuju visokom toplinskom i  
kemijskom postojanošću i malo su otrovni ili su potpuno neotrovni  
(npr. klor-fluoruglikovodici s visokim sadržajem fluora). Najviše  
se proizvode postupkom zamjene atoma klora kloriranih ugljiko-

vodika fluorom s pomoću bezvodnog fluorovodika u prisutnosti  
antimon-pentafluorida kao katalizatora.

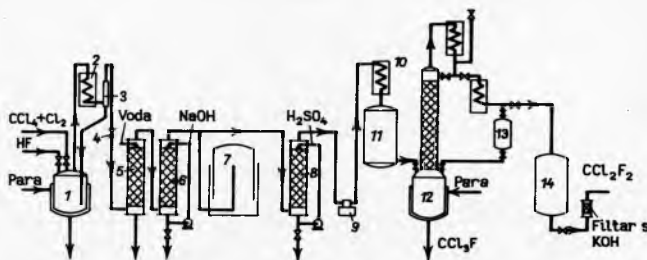
Velike količine klorfluoralkana s niskim točkama ključanja  
troše se kao sredstva za prenos toplina u tehnici hlađenja. Osim  
toga se plinoviti klorfluoralkani sve više upotrebljavaju kao raspr-  
šivači za insekticidne aerosole, naliče, sredstva za gašenje požara,  
parfeme, kozmetičke, sanitarne i druge preparate. U USA to je  
danas najvažnije područje njihove primjene. Klorfluoralkani sa  
višim točkama ključanja mogu se upotrijebiti kao otapala i pre-  
nosioci toplina u toplinskim strojevima, a neki od njih predloženi  
su kao dielektrične tvari i toplinski izolatori. Osim toga klorfluor-  
alkani imaju stanovit značaj kao sirovine u proizvodnji fluoriranih  
alkena pirolitičkim otcjepljivanjem klorovodika (ili redukcijom  
pomoću cinka i alkohola) i time zauzimaju posebno mjesto među  
organskim spojevima fluora, koji inače zbog svoje postojanosti  
nisu zanimljivi kao intermedijari (vidi dalje: fluoralkeni).

Najvažniji podaci o svojstvima klorfluoralkana dati su u tablici 1.

Najvažniji je spoj iz te skupine **diklorodifluorometan**,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  
bezbojan, negoriv i toplinski postojan plin slabo slatkastog mirisa.  
Osnovne su sirovine za njegovu proizvodnju tetraklorometan i  
bezvodni fluorovodik. Postupak proizvodnje zasniva se na reakciji



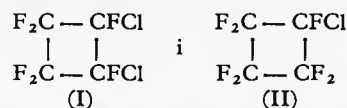
koja se odvija u prisutnosti  $\text{SbCl}_3$  kao glavnog; prati je još i reakcija  
nastajanja triklormonofluorometana (freona F-11) i u sasvim nezna-  
čajnoj mjeri također monoklortrifluorometana (F-13). Shema  
aparature za provedbu tog procesa prikazana je u slici 5.



Sl. 5. Shema šaržnog postupka proizvodnje diklorodifluorometana iz  $\text{CCl}_4$ .  
1 Autoklav, 2 povratno hladilo, 3 odjeljivač, 4 ekspanzijski ventili, 5 toranj  
za pranje vodom, 6 toranj za pranje natrijumskom lužinom, 7 plinosprema,  
8 toranj za pranje kiselinom, 9 kompresori, 10 hladilo, 11 prihvatna posuda  
za sirovi F-12, 12 destilator, 13 predložak, 14 posude za čisti F-12, 15 filter  
sa kalijum-hidroksidom

Reakcija se provodi u šaržama (nekontinuirano) na  $\sim 100^\circ\text{C}$  u autoklavu  
1, koji ima parni plašt i podstavljen je limom od nerđajućeg čelika. Katalizator  
( $\text{SbCl}_3$ ) dodaje se samo u prvoj šarži; on se stalno regenerira klorom koji se za  
tu svrhu privodi otopljen u tetraklorometanu. Šarža se grije do postizanja  $\sim 30$   
at pretlaka; tada se počinje ekspanzirati preko ventila 4, pri čemu se nastoji tlak  
što duže održati na postignutoj razini. Iz plinova nastalih ekspanzijom uklanjaju  
se najprije najmanje hlapljivi sastojci povratnim hladnjakom 2 i separatorom  
3, a onda se iz njih isperu kiseline vodom u tornju 5, predstavljenom masom  
na bazi polivinilklorida i ispunjenom grafitnim prstencima, i lužinom u tornju  
6 građenom od željeza i ispunjenom prstencima od porcelana. Sirovi difluor-  
diklorometan hvata se u gazometru 7 i/ili odmah dalje preraduje pranjem sum-  
pornom kiselinom u tornju 8, ukapljujvanjem kompresijom u kompresoru 9 i  
hlađenjem u hladnjaku 10. Sirovi difluordiklorometan skuplja se u posudi 11  
i onda se čisti destilacijom u destilatoru od željeza 12 na temperaturama od  $25$   
do  $30^\circ\text{C}$  u početku i  $\sim 60^\circ\text{C}$  na kraju pod 6 do 8 at pretlaka. Pri tom najprije  
destilira smjesa monoklortrifluorometana i diklorodifluorometana koja se hvata u  
predložak 13 i vraća u proces u narednoj šarži. Slijedeća frakcija je čisti diklor-  
difluorometan, koji se skuplja u posudi 14. Iscrpak se diklorodifluorometana kreće  
oko 90%, računato na tetraklorometan. Triklormonofluorometan zaostaje u kotlu  
destilatora u smjesi s diklorodifluorometanom. Ta se smjesa rektificira radi dobi-  
vanja čistog triklormonofluorometana ili opet fluorira u reakcijskoj posudi 1.

**Klorfluorcikloalkani.** Od ovih spojeva u tehnički važnoj fa-  
miliji freona nalaze se 1,2-diklorheksafluorciklobutan (I) i klor-  
heptafluorciklobutan (II)



Prvi je freon F-C-316; t. t.  $-24^\circ\text{C}$ ; t. k.  $59,9^\circ\text{C}$ ; drugi je  
freon F-C-317; t. t.  $-40,8^\circ\text{C}$ ; t. k.  $25^\circ\text{C}$ .

Osim kao sredstva za prenos toplina u tehnici hlađenja, flu-  
orklorcikloalkani upotrebljavaju se i za druge svrhe, slično kao  
i fluorkloralkani.

**Visokomolekularni fluoroklorougličici i fluorougličici** koji se do-  
bivaju fluoriranjem ugljikovodika ili kloriranih ugljikovodika

Tablica 1  
 NAJVAŽNIJA SVOJSTVA KLORFLUORALKANA

Formula	Naziv		T. t. °C	T. k. °C	Kritična temperatura °C	Krit. tlak at	Toplina isparavanja kcal/kg
	Sistematski	Trgovački					
CFCl <sub>2</sub>	Diklormonofluorometan	Freon F-11 Genetron 11	-111	23,7	198,0	44,6	43,51
CF <sub>2</sub> Cl	Monoklortrifluorometan	Freon F-13	-181	-81,5	28,8	38,1	35,77
CHFCI <sub>2</sub>	Diklormonofluorometan	Freon F-21	-135	8,9	178,5	51,0	57,86
CHF <sub>2</sub> Cl	Monoklordifluorometan	Freon F-22	-160	-40,8	96,0	48,7	55,92
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diklordifluorometan	Freon F-012, F-12 Genetron 12	-155	-29,8	111,5	40,9	39,47
CF <sub>2</sub> Cl·CFCl <sub>2</sub>	1,1,2-Triklor-1,2,2-difluoretan	Freon F-113	-35	47,6	214,1	33,7	35,07
CF <sub>2</sub> Cl·CF <sub>2</sub> Cl	1,2-Diklor-1,2,2,2-tetrafluorometan	Freon F-114	-94	3,6	145,7	32,1	32,78

klor-trifluoridom upotrebljavaju se odnedavna kao maziva; nalaze se na tržištu pod nazivom *fluorubi*. U ovu skupinu spojeva ubrajaju se i niski polimerizati koji se dobivaju iz trifluorkloretilena polimerizacijom u kloroformskoj otopini i drugim postupcima. To su tvari konzistencije laganih ulja do viskoznih masti i voskova. Osim kao maziva upotrebljavaju se još i kao hidrauličke i prigušne tekućine, kao sredstva za prenos topline, za impregnaciju brtvila i kao omekšivači za polimonoklortrifluoretilen.

*Br- i J-fluoralkani.* Od ovih spojeva tehnički su zanimljivi samo potpuno halogenirani bromfluoralkani reda metana i etana. Neki se od njih danas također ubrajaju u familiju freona. Među tima je još i monobrommonoklorodifluorometan. Najvažnija svojstva tih fluorobromalkana prikazana su u tablici 2.

Metanski derivati ove skupine spojeva dobivaju se zamjenom vodikovih atoma fluoriranih metana bromom. Etanski, pak, derivati mogu se, osim na taj način, dobiti još i adicijom broma na fluorirane alkene.

Osim za prenos topline u tehnici hlađenja, trifluorbrommetan i difluordibrommetan upotrebljavaju se i kao sredstva za gašenje požara.

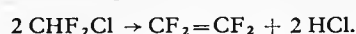
Jodfluoralkani još nemaju tehničke primjene. Monojodtrifluorometan zanimljiv je kao izvor trifluorometilradikala u istraživačkim radovima.

**Fluoralkeni** (fluorolefini) dobivaju se otcjepljivanjem klora iz klorfluoralkana cinkom i alkoholom ili klorovodika iz klorfluoruglikovodika alkalnom lužinom, a i drugim metodama (pirolizama, adicijama fluorovodika na alkine, itd.).

Fluoralkeni adiraju halogene i halogenovodike, a u prisutnosti bazičnih katalizatora alkohole, fenole, merkaptane, amonijak, amine, hidrogensulfite i Grignardove spojeve. Oksidacijom fluoralkena kalijum-permanganatom nastaju fluorokarboksilne kiseline; takvom oksidacijom ciklofluoralkena nastaju fluorodikarbonske kiseline. Neki fluoretileni mogu se dimerizirati dijelom u nezasićene linearne spojeve, a dijelom u derivate ciklobutana. Posebno su tehnički važni polimeri fluoralkena.

Zbog svega toga fluoralkeni predstavljaju važne sirovine i fazne proizvode kemijske industrije. Među njima najvažniji su oni koji se upotrebljavaju kao sirovine ili, češće, fazni proizvodi industrije plastičnih masa. To je na prvom mjestu tetrafluoretilen. Za te svrhe upotrebljava se još i difluoretilen, a mogućnosti primjene monofluoretilena (vinilfluorida), heksafluorpropilena i heksafluorbutadiena-1,3 na tom području još se ispituju.

*Tetrafluoretilen* (perfluoretilen), CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, bezbojan je i bezmirisan plin, t. t. -142,5 °C; t. k. -76,3 °C. Dobiva se pirolizom klordifluorometana prema reakcijskoj jednadžbi



Reakcija se izvodi provodenjem klordifluorometana kroz cijev od platine, srebra ili ugljika na ~700 °C. Nakon toga proizvod se još čisti od drugih spojeva nastalih sporednim reakcijama destilacijom pod tlakom, stabilizira (npr. dipentenom, tri-*n*-butilaminom) i čuva u odsutnosti kisika. Svojstva i dobivanje tetrafluoretilena kao monomera za polimerizaciju pobliže su opisana u članku *Plastične mase*.

Tetrafluoretilen može se upotrijebiti za niz sinteza. Međutim, za praksu su najznačajnije njegove reakcije polimerizacije. Već u autoklavima na 200 °C tetrafluoretilen dimerizira u oktafluorciklobutan, zanimljiv kao sredstvo za prenos topline u tehnici hlađenja jer se ne miješa s mineralnim uljima. Sličnom reakcijom između tetrafluoretilena i drugih olefina mogu se dobiti mnogi drugi derivati ciklobutana. Za tehniku je najvažnija reakcija tetrafluoretilena njegova polimerizacija u politetrafluoretilen, poznat pod nazivom »Teflon« i »Fluon« (v. *Plastične mase*).

1,1-Difluoretilen, vinilidenfluorid, CF<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, može se dobiti otcjepljivanjem klora iz 1,2-diklor-1,1-difluoretana s pomoću cinka prema reakciji



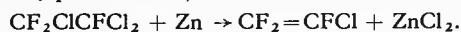
ili otcjepljivanjem klorovodika natrijumskom lužinom iz 1-klor-1,1-difluoretana prema reakciji



Miješani polimerizati 1,1-difluoretilena i trifluorkloretilena pojavili su se u posljednje vrijeme na tržištu u USA kao sredstva za zaštitu površine pod nazivima Velloform F-10 i Exon 400XR-61.

**Klorfluoralkeni** primjenjuju se za slične svrhe kao i fluoralkeni. Od ovih spojeva najznačajniji je klortrifluoretilen.

*Klortrifluoretilen* (perfluorvinilklorid), CF<sub>2</sub>=CFCl, bezbojni je plin; t. t. -158,2 °C; t. t. -28,4 °C. Tehnički se proizvodi otcjepljivanjem klora iz 1,1,2-trifluor-1,2,2-trikloretilena cinkom i metanolom, prema reakciji:



Slično kao tetrafluoretilen, i klortrifluoretilen može se upotrijebiti kao osnovna sirovina za niz sinteza, ali su za tehniku najvažnije reakcije polimerizacije. Njegova dimerizacija u heksafluor-1,2-diklorciklobutan može se izvesti još lakše nego analogna dimerizacija tetrafluoretilena. Također se kao klortetrafluoretilen grijanjem dimerizira, dajući pri tom 3,4-diklorheksafluorbutan CF<sub>2</sub>=CFClCFClCF<sub>2</sub>Cl. Tehnički je važan za proizvodnju nižih i viših polimerizata (Kel-F, Fluoroeten, Hostafon).

**Fluorkarbonske kiseline.** Niz ovih spojeva dosta je dug. Za tehniku najvažnije su monofluorocetna kiselina i perfluorkarbonske kiseline opće formule CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH, koje se stoga obično izdvajaju kao posebna skupina. Perfluordikarbonske ki-

 Tablica 2  
 NAJVAŽNIJA SVOJSTVA BROMFLUORALKANA

Formula	Naziv		T. t. °C	T. k. °C	Kritična temperatura °C	Kritični tlak at
	Sistematski	Trgovački				
CF <sub>2</sub> Br	Monobromtrifluorometan	Freon F-13 B 1 Kulen 131	-166,0	-58,7	67,0	40,5
CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Dibromdifluorometan	Freon F-12 B 2	-141,6	24,5	198,2	42,3
CF <sub>2</sub> ClBr	Bromklordifluorometan	Freon F-12 B 1	-160,5	-4	153,8	42,0
CF <sub>2</sub> Br·CF <sub>2</sub> Br	1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrafluoretan	Freon F-114 B 2	-112,0	46,4	214,5	36,0

seline zanimljive su kao potencijalne sirovine industrije umjetnih vlakana.

**Monofluorocetena kiselina i njeni derivati** značajni su zbog jednog njihovog svojstva kojim se razlikuju od većine organskih spojeva fluora: njihove velike otrovnosti. Oni su važne tvari u proizvodnji otrova za borbu protiv štetočina.

Sama monofluorocetena kiselina,  $\text{CH}_2\text{FCOOH}$ , izvanredno je jak otrov za toplokrvne organizme. Za borbu protiv štetočina najviše se upotrebljava njena natrijumska sol, natrijum-fluoracetat,  $\text{CH}_2\text{FCOONa}$ , koji se nalazi i u prirodi u biljci *Dichapetalum cymosum*. (Ta biljka raste u Južnoj Africi i ranije se upotrebljavala kao otrov za glodavce.) Za te svrhe natrijum-monofluoracetat proizvodi se tehnički iz etilnog estera klorocetene kiseline. Zbog velike otrovnosti i velike hlapljivosti etilnog estera monofluorocetene kiseline, on se najprije prevodi u amid tretiranjem s amonijakom. Onda se s pomoću kalijum-fluorida iz tog amida dobije monofluoracetamid, koji se osapuni u natrijum-monofluoracetat.

**Trifluorocetena kiselina i njeni derivati.** Trifluorocetena kiselina,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , bezbojna je i jako higroskopna tekućina bockavog vonja. Opasna je pri rukovanju jer na koži stvara bolne rane koje teško zarašćuju. Miješa se s vodom i mnogim organskim otapalima, ali ne s ugljičnim disulfidom i mineralnim uljima.

Poput ostalih perfluorkiselina, i trifluorocetena ima mnogo nižu točku ključanja ( $72,4^\circ\text{C}$ ) od obične octene kiseline ( $118,1^\circ\text{C}$ ), i mnogo je jača od nje (jaka je otprilike kao klorovodična); njena disocijacija u vodenoj otopini praktički je potpuna; zbog toga ona lako stvara soli, estere i halogenide. Inače trifluorocetena kiselina stupa u sve reakcije organskih kiselina.

Za tehničko dobivanje trifluorocetene kiseline na prvom mjestu dolazi u obzir elektroliza anhidrida octene kiseline u bezvodnom fluorovodikom. Pri tome nastaje trifluoracetilfluorid koji se zatim lako hidrolizira u trifluorocetenu kiselinu. Osim toga trifluorocetena kiselina može se dobiti i nizom sinteza iz drugih organskih spojeva.

Trifluorocetena kiselina i njezin anhidrid  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ , koji se dobiva zagrijavanjem kiseline s fosfor-pentaoksidom, odlični su katalizatori za esterifikaciju alkohola i fenola alifatskim i aromatskim karbonskim kiselinama i za druge organske sinteze.

Natrijumska sol trifluorocetene kiseline, natrijum-trifluoracetat  $\text{CF}_3\text{COONa}$ , predložena je za upotrebu kao insekticid i herbicid; klorid trifluorocetene kiseline, trifluoracetilklorid, ulazi u Friedel-Craftsove reakcije, pa se upotrebljava u sintezama aromatskih trifluorometilketona.

**Perfluordikarbonske kiseline** mogu se proizvesti elektrolizom karbonskih kiselina u bezvodnom fluorovodikom, ili oksidacijom cikličkih fluorkloralkena alkalnom otopinom kalijum-permanganata. U USA patentirani su postupci za proizvodnju umjetnih vlakana od njihovih poliestera i poliamida.

**Ostali alifatski spojevi fluora.** *Fluoralkoholi* većinom su vrlo otrovne hlapljive tvari. Među njima najvažniji su  $1\text{H}_31\text{H}$ -perfluoralkoholi opće formule  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{OH}$  koji se mogu dobiti redukcijom odgovarajućih perfluorkarbonskih kiselina. Polimerizacijom njihovih akrilnih estera mogu se dobiti vrste umjetnog kaučuka otporne prema djelovanju topline, ulja i ozona. Mogu se dobiti i kopolimeri sa 10% butadiena. Kaučuk na bazi akrilata perfluoralkohola već se proizvodi u USA.

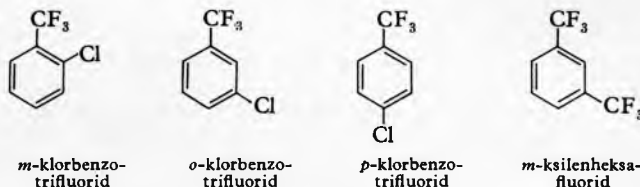
**Alifatski perfluoreteri i tercijarni amini**, koji se mogu dobiti elektrokemijskim postupcima fluoriranja, odlikuju se izvanrednom kemijskom i toplinskom postojanošću. Ne stupaju ni u jednu vrstu reakcija tipičnih za etere i amine; osim toga odolijevaju relativno (za organske spojeve) vrlo visokim temperaturama (u blizini crvenog žara) bez raspada. Inače imaju osobine karakteristične za perfluorirane alifatske spojeve. Zbog tih svojstava alifatski perfluoreteri i tercijarni amini značajni su, kao i perfluoralkani, kao potencijalna sredstva za prenos topline, hidrauličke tekućine, dielektrične tvari, selektivna otapala i inertni reakcijski mediji.

**Perklorfluoracetoni** (potpuno halogenirani klorfluorderivati acetona) postali su u posljednje vrijeme zanimljivi kao sirovine za niz sinteza u proizvodnji plastičnih masa, otapala, insekticida i lijekova i kao kemikalije za istraživački rad.

## Aromatski spojevi fluora

**Arilalifatski spojevi fluora.** Od ovih spojeva najvažniji su perfluoralkilbenzeni. Oni se razlikuju od odgovarajućih alkilbenzena nižim tačkama ključanja, višim gustoćama i nižim indeksom loma svjetlosti. Trifluorometilna grupa supstituent je drugog stupnja i dirigira druge supstituente u meta-položaj. Supstitucija na jezgri perfluoralkilbenzena to je teža što se na njoj nalazi veći broj perfluoralkilnih grupa. Hidrogeniranjem trifluorometilbenzena adira se vodik samo na jezgri, pa nastaje trifluorometilcikloheksan. Trifluorometilna skupina može se hidrolizirati u karboksilnu zagrijavanjem sa sumpornom kiselinom.

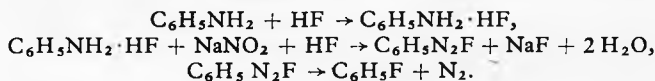
Sam benzo-trifluorid gotovo i nema primjene u tehnici. Kao intermedijari za sinteze, posebno sinteze bojila, zanimljiva su sva tri njegova klorna derivata (orto, meta i para) i *m*-ksilenheksafluorid



*m*-, *o*- i *p*-klorbenzotrifluoridi dobivaju se fluoriranjem odgovarajućih klorbenzotriklorida fluorovodikom u autoklavima na  $100$  do  $110^\circ\text{C}$  i pod  $\sim 2$  at pretlaka. Na sličan način dobije se i *m*-ksilenheksafluorid iz *m*-ksilenheksaklorida.

**Aril-spojevi fluora.** Zamjenom vodikovih atoma iz jezgara aromatskih spojeva fluorom nastaju spojevi koji se odlikuju većom gustoćom i većim lomom svjetlosti, ali i znatno višom točkom ključanja nego što ih imaju ishodne tvari. Poput ostalih halogena, i fluor se u jezgrama aromatskih spojeva ponaša kao supstituent prvog reda i upravlja nove supstituente u para-položaj. On ne ometa reakcije ostalih funkcionalnih grupa, osim u rijetkim slučajevima, a olakšava oksidaciju jezgara. Sam je čvršće vezan od atoma klora, ali se lakše zamjenjuje etoksilom u klorfluorbenzenima. Fluor se može lako otcjepiti iz jezgara aromatskih spojeva hidrogenacijom i također zamijeniti etoksilom još i kad se u *o*- ili *p*-položaju prema njemu nalazi neki negativni supstituent poput nitro-grupe ili trifluorometilne grupe.

Najprikladniji način za tehničko dobivanje jednostavnih aromatskih spojeva sa fluorom u jezgri jest diazotiranje amina u bezvodnom fluorovodikom i toplinska razgradnja pri tome nastalih dijazonijum-fluorida. Tako se npr. fluorbenzen dobiva iz anilina na bazi ovih reakcija:



Na sličan način dobivaju se i fluortolueni.

Ovi spojevi upotrebljavaju se kao intermedijari za različite sinteze. Tako se npr. fluorbenzen upotrebljava za proizvodnju 4,4'-difluordifeniltrikloretana, sredstva za borbu protiv štetočina sličnog diklordifeniltrikloretanu poznatom pod nazivom DDT.

Aromatski perfluor-spojevi dobivaju se fluoriranjem visokokloriranih aromata bromfluoridom i antimon-pentafluoridom.

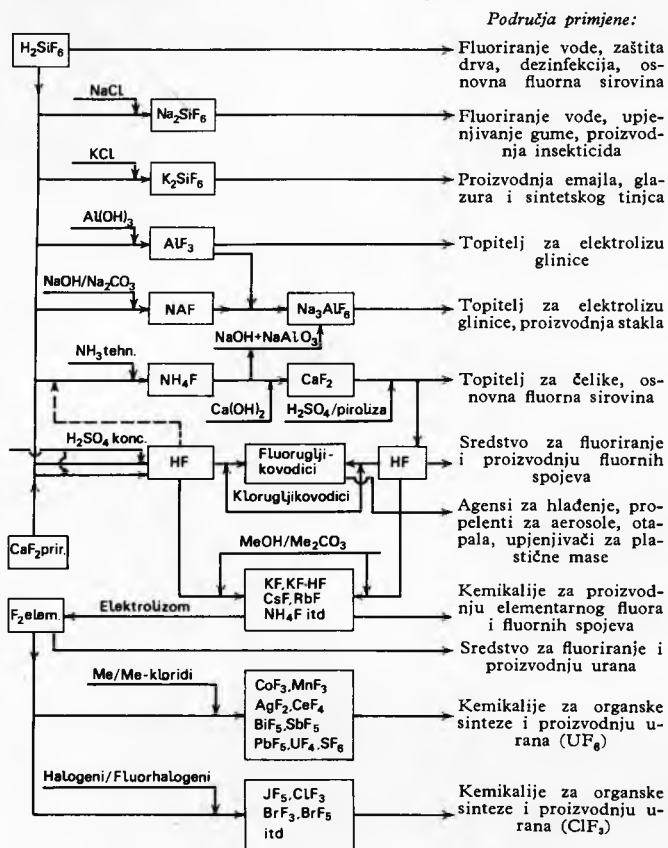
Ž. Viličić

## PROIZVODNJA I POTROŠNJA FLUORA I SPOJEVA FLUORA

Danas već prilično razgranata kemija fluornih spojeva u praksi se primjenjuje u različitim tehnološkim postupcima, kojima se proizvodi mnoštvo anorganskih i organskih kemikalija.

Najvažniji procesi kemije spojeva fluora i njihova povezanost prikazani su shematskim pregledom u sl. 6. Kako je rečeno naprijed, pojedine spojeve može se proizvesti na više načina. Tehnologija proizvodnje i prerade spojeva fluora, naročito prerade silikofluorovodične kiseline koja se dobiva preradom fosfornih ruda, stalno se usavršava. Razvoj i organizacija tehnologije prerade silikofluorovodične kiseline novijeg je datuma. U suvremenim uvjetima nužnost prerade silikofluorovodične kiseline na-

meće se ne samo zbog toga da bi se zadovoljilo sve strožije uvjete zaštite okoline, već i da bi se postiglo veće ekonomske efekte.



Sl. 6. Osnovni procesi kemije spojeva fluora. Me Atom metalnog elementa

Kemija fluora može se uvjetno promatrati kao niz procesa prerade dviju osnovnih sirovina, kalcijum-fluorida i silikofluorovodične kiseline, pri čemu se proizvodi relativno mali broj fluorida, među kojima su komercijalno najvažnije aluminijum-trifluorid i kriolit, te fluorovodična kiselina, a iz nje zatim cijeli niz fluorklorugljikovodika, fluorida alkalnih metala i onda iz posljednjih dalje, elementarni fluor i s pomoću njega fluoridi raznih metala i halogenfluoridi, koji nalaze primjenu u organskim sintezama.

Kemija fluora poprimila je veći značaj kada su se u industriji počeli upotrebljavati fluorugljikovodici kao agensi za hlađenje, propelenti za aerosole itd.

**Svjetske rezerve fluora.** Da bi se stekle predodžbe o potencijalima koji stoje na raspolaganju za razvoj kemije fluora u svijetu, u tabl. 3. navedene su procjenjene rezerve kriolita, fluorida i

Tablica 3  
PROCIJENJENE SVJETSKJE REZERVE FLUORA U Mt

Mineral	Procijenjene rezerve	Sadržaj CaF <sub>2</sub>	Sadržaj fluora
Kriolit	2	—	1,09
Fluorit*	135	47,25	23,02
Fosforne rude**	150 000	9 240,00	4 500,00
Ukupno	150 137	9 287,25	4 524,11

\* Sadržaj CaF<sub>2</sub> u rudi: 35% \*\* Sadržaj fluora u rudi: 3%

fosfornih ruda, i te rezerve preračunate na kalcijum-fluorid, odnosno fluor koji se iz njih mogu dobiti.

Te procjene novijeg su datuma, a izradili su ih njemački instituti za proučavanje tla i ekonomiku (za fluorit), odnosno Bureau of Mines za fosforne rude. Neke druge procjene (The Brit. Sulphur Corp.), navode znatno veće rezerve fosfornih ruda.

Rezerve fluorida raspodjeljene su po svijetu (procentualno) kako slijedi: Meksiko 16,1, Italija 12,9, Južna Afrika 12,3, USA 10,5, Španija 7,8, Tajland 6,1 i ostale zemlje 34,3.

Treba napomenuti da se ulažu naporu za daljnje otkrivanje rezervu fluorita naročito u USA, nekim afričkim i azijskim zemljama i u SSSR-u.

Prema nekim pouzdanijim izvorima iz 1970 poznate i potencijalne svjetske rezerve fosfornih ruda iskazane kao rezerve u njima vezanog P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, računajući s prosječnim sadržajem toga od 30,65%, u Mt, raspodjeljene su kako slijedi: Maroko 19192, USA 14185, Tunis 1877, Alžir 834, ostale zap. zemlje 2086, SSSR 5424, Kina i Vijetnam 1877; ukupno 45475 (v. Fosfor, str. 524).

U preradi fosfornih ruda, ovisno o njihovom porijeklu i sadržaju fluora, te već prema tome da li se prerađuju u superfosfat, tripleks ili fosfornu kiselinu dihidratnim ili poluhidratnim postupkom, može se iskoristiti od 20 do 60% fluora preradom njegovih spojeva koji volatiliziraju u toku procesa. To znači da bi se iz ukupno raspoloživih fosfornih ruda moglo iskoristiti 900...2925 Mt od ukupno u njima vezanog fluora (bliže količini od 2925 Mt, jer se sve više grade tvornice fosforne kiseline na bazi poluhidratnog-dihidratnog postupka, koji daje veće iscrpke vezanog fluora: 60% od sadržanog u rudi). Prema tome iskoristive rezerve fluora iz fosfornih ruda za preko 120 puta su veće nego rezerve fluora sadržane u prirodnom fluoritu.

Već danas se u svijetu godišnje prerađuje preko 100 Mt fosfornih ruda, iz kojih bi se tehnički moglo proizvesti 1,5 Mt 100%-tne silikofluorovodične kiseline, odnosno oko 1,18 Mt fluora. Zbog toga za očekivati je da će fluor iz prerade fosfornih ruda postepeno supstituirati sve veće količine fluora iz prirodnih fluorida, čije rezerve, uz današnji obim potrošnje, mogu potrajati još 10...15 godina.

**Svjetska proizvodnja spojeva fluora.** Proizvodnja prirodnog kriolita u Ivigtutu na Grenlandu je pri kraju, jer su rezerve gotovo iscrpljene.

Proizvodnja prirodnog fluorida svih vrsta (metalurškog, keramičkog i za kemijsku preradu), od 1963 do 1974 godine, kretala se je kako prikazuju podaci u tabl. 4.

Tablica 4  
SVJETSKA PROIZVODNJA PRIRODNOG FLUORITA U kt  
1963...1974

1963	1966	1969	1970	1971	1972	1973	1974
2 200	2 950	3 800	3 500	5 007	4 537	4 495	4 700

Maksimum proizvodnje fluorita unutar posljednjih 14 godina dostignut je 1971 godine. Nakon toga ona je opala. Procjenjuje se da će potrebe fluorita do 1980 godine narasti na 7,5 Mt. U tom periodu prerada fosfornih ruda narasti će na preko 110 Mt. U toj količini biti će oko 3,8 Mt fluora, ili preračunato na fluorit oko 7,9 Mt, a potencijalno iskoristivih oko 2,3 Mt fluora, odnosno oko 4,7 Mt fluorita.

U industrijski razvijenijim zemljama, kao što su USA, Japan, neke zemlje EZ i u posljednje vrijeme SSSR, ~ 45% prirodnog fluorida troši se za metalurgiju, ~ 48% za proizvodnju fluorovodične kiseline, a ~ 7% za keramičku i druge industrije.

Podaci o potrošnji prirodnog fluorida u USA i Japanu u 1973 prikazani su u tabl. 5.

Tablica 5  
POTROŠNJA PRIRODNOG FLUORITA (U t) U USA I JAPANU  
U 1973

Namjena	USA	Japan
Za metalurgiju	649 000	483 000
Za kemijsku preradu	664 000	90 900
Za ostale industrije	18 000	57 870

Kao topitelj u proizvodnji čelika prirodni fluorit (tzv. metalurški) troši se, ovisno o vrsti proizvoda i postupku proizvodnje, u količini od 1 do 5 kg/t čelika. Zbog velike proizvodnje čelika i deficitarnosti fluorida, njegova primjena u te svrhe ograničena je i to prvenstveno na proizvodnju elektročelika i na neke konvertor-

ske postupke. Da bi se rezerve sačuvala za druge neophodne potrebe (elektrolizu glinice i kemijsku preradu), metalurzi u posljednje vrijeme eksperimentiraju sa tzv. sintetskim topiteljima, koji ne sadrže fluorit ili ga sadrže manje. S gledišta opsega današnje proizvodnje čelika u svijetu, oko 700 Mt, i planova njenog razvoja do 1985 godine, kojima se predviđa njeno povećanje na preko 1100 Mt, ova nastojanja su opravdana.

Proizvodnja sintetskih kriolita i aluminijum-fluorida prati potrošnju u elektrolizi glinice, odnosno proizvodnju aluminijuma. Točni podaci o ukupnoj potrošnji nisu poznati. Poznato je da manji broj postrojenja te industrije rekuperira fluor iz spojeva koji volatiliziraju iz elektrolizera, a tek u novije vrijeme veći proizvođači rekuperiraju i fluor iz odrađenih anoda i katoda. Potrošnja fluorida u industriji aluminijuma u svijetu procjenjuje se na osnovu proizvodnje aluminijuma. Podaci o kretanju te proizvodnje od 1970 do 1974 prikazani su u tabl. 6.

Tablica 6  
SVJETSKA PROIZVODNJA ALUMINIJUMA 1970...1974  
I POTROŠNJA FLUORIDA U NJOJ U kt

Godina	1970	1971	1972	1973	1974
Proizvodnja aluminijuma	10 207	10 878	11 482	12 691	13 729
Potrošnja fluorida, računata kao $AlF_3$	561	598	630	698	754

S povećanjem upotrebe rekuperiranog fluora aluminijumska industrija će u buduće relativno smanjivati potrošnju fluorida izvana. Japanska aluminijumska industrija (1,21 Mt Al), koja uvozi sve potrebne joj količine fluorida, 1973 je rekuperirala ~ 23,5 kt fluora, što je ekvivalentno količini fluorita (kisele vrste) od 31,5 kt. U našoj zemlji fluor rekuperira samo elektroliza u Kidričevu.

Proizvodnja fluorovodične kiseline i organskih spojeva fluora. Približno polovina svjetske proizvodnje fluorita posljednjih godina koristila se za proizvodnju fluorovodične kiseline a ta se većim dijelom koristila za proizvodnju fluorklorugljika i drugih fluornih spojeva. Neki znanstvenici dovode u pitanje opravdanost proizvodnje nekih fluorklorugljika, što se već odražava na proizvodnju u USA.

U maju 1974 godine američki profesori dr F. S. Rowland i M. J. Molina (University of Carolina) razradili su teoriju na osnovu koje su zaključili da fluorklorugljik, naročito Freoni 11 i 12 ( $CCl_2F_2$  i  $CClF_3$ ), štetno djeluju u stratosferi. Ovi spojevi, koji su stabilni u nižim slojevima atmosfere, difundiraju u stratosferu, gdje ih ultravioletno zračenje razgrađuje. Oslobođeni klor, navodno katalitički reagira sa statorsferom ozonom, te se sloj ozona i njegovo zaštitno djelovanje smanjuju. Proračunato je da bi se uz današnju potrošnju fluorklorugljika u aerosolima spojeva sloj ozona smanjio kroz 25 godina za 16%, i da bi to proizvelo daljnih 500 000 ... 1 500 000 slučajeva raka kože u svijetu i 20 000 ... 60 000 smrtnih slučajeva. Ovu teoriju podržavaju i neki drugi znanstvenici. Drugi isti učinak pripisuju i sličnim spojevima broma.

Teorija ima i protivnika, koji joj spočitavaju hipotetičnost i nedovoljno poznavanje pojava u atmosferi i stratosferi. Oni ističu da velike količine klora obavljaju Zemlju preko milijardu godina, da samo USA godišnje proizvedu preko  $13 \cdot 10^9$  l klora, preko  $9 \cdot 10^9$  l halogen-ugljika, a samo  $0,22 \cdot 10^9$  l fluorklorugljika, da vulkani u mirnom periodu izbace 5 ... 10 puta više klora nego se proizvodi fluorklorugljika itd.

Teorija je ipak pokrenula znanstvenike iz raznih institucija, kao i zainteresirane privrednike, na vrlo širok program istraživanja, koja bi trebala egzaktno dokazati ili opovrgnuti iznesenu teoriju. Ova istraživanja su u toku, a trajati će nekoliko godina.

Ne čekajući konačne rezultate istraživanja, neke države u USA već zabranjuju upotrebu fluorklorugljika za proizvodnju sprejeva, a izgleda da će se njihova upotreba zabraniti ili ograničiti u uređajima za kondicioniranje zraka, za upjenjivanje poliuretana i drugih plastičnih masa. Neki proizvođači sprejeva već su obustavili njihovu primjenu.

Od 629 kt fluorida USA su 1973 godine proizvela oko 300 kt fluorovodične kiseline, a manja količina je proizvedena i iz siliko-fluorovodične kiseline. I druge zemlje — Meksiko, Australija, Japan, SSSR i neke zemlje Zapadne Evrope, posljednjih godina su gradile veće tvornice fluorovodične kiseline, kapaciteta između 20 i 60 kt godišnje.

Za proizvodnju sprejeva,  $2,85 \cdot 10^9$  tuba (pakovanja) u 1974, u USA je utrošeno oko 40% ukupno proizvedene fluorovodične kiseline. Za to je također od ukupno proizvedenih količina tetraklorugljika, kloroforma i etanola utrošeno 80%, odnosno 56%, odnosno 20...30%. Za fluorklorugljike utrošeno je 470 kt tetraklorugljika. Od te količine fluorklorugljika utrošeno je: 50% za sprejeve, 28% za kondicioniranje zraka, 10% za plastične mase, 5% kao otapala i 7% za ostale potrebe.

Ako se konačno dokaže da je Rowland-Molinova teorija ispravna, industrija fluora, napose fluorklorugljika, naći će se u potpuno novom položaju. Doći će do smanjenja njihove proizvodnje, što bi smanjilo i potrošnju fluorovodične kiseline, a i prirodnih i sintetskih fluorita.

Izlaz iz ovakve situacije može biti primjena fluornih spojeva na novim područjima primjene.

**Proizvodnja i potrošnja spojeva fluora u Jugoslaviji.** U našoj zemlji proizvodi se kriolit, natrijum- i kalijum-silikofluorid, prvi u HI Prahovo, a silikofluoridi u tvornici Zorka u Subotici.

HI Prahovo sljedećih godina planira i proizvodnju 4500 t aluminijum-trifluorida, a poslije 1980 izgradnju postrojenja za kemiju fluora; 20 kt fluorovodične kiseline, 15 kt fluorida i 10 kt fluorklorugljika.

Podaci o kretanju jugoslavenske proizvodnje sintetskog kriolita od 1968 do 1974 prikazani su tabl. 7, a izvoz i uvoz spojeva fluora u 1970 i 1974 u tabl. 8.

Izvozilo se pretežno kriolit, a uvezilo različite prirodne i sintetske fluorne spojeve, najviše prirodni fluorit, fluorklorugljici. U porastu je i uvoz fluorovodične kiseline, kao i borfluorida. U cijelosti uvoz je od 1970 do 1974 porastao ~ 60%, a uvoz sintetskih fluorida za ~ 200%. Potrošnja fluorklorugljika tipa Freona posljednjih godina ubrzano se povećavala, naročito za proizvodnju sprejeva (kojih je 1974 godine proizvedeno oko  $30 \cdot 10^8$  tuba), kao i za upjenjivanje poliuretana (za što je utrošeno oko 600 t fluorklorugljika).

Tablica 7  
JUGOSLAVENSKA PROIZVODNJA KRIOLITA 1968...1974 U t

1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974
2 044	3 143	3 872	3 492	2 613	3 967	3 080

Tablica 8  
JUGOSLAVENSKI IZVOZ I UVOZ SPOJEVA FLUORA  
1970 i 1974

Spojevi fluora		1970		1974	
		t	$10^3$ Din	t	$10^3$ Din
Izvoz	Kriolit	2 491	6 975	2 433	16 032
	Prirodni spojevi fluora	7 028	4 621	6 457	14 458
Uvoz	Sintetski spojevi fluora	3 262	11 537	9 691	64 811
	Ukupno	10 290	16 158	16 148	89 269

Potrošnja fluorida jugoslavenske industrije aluminijuma prema dugoročnim planovima (do 1980) prikazana je u tabl. 9.

Tablica 9  
POTROŠNJA FLUORIDA JUGOSLAVENSKJE INDUSTRIJE  
ALUMINIJUMA 1980 PREMA DUGOROČNIM PLANOVIMA U t

Spoj fluora		Postrojenja u				Ukupno
		Kidričevu	Sibenu	Tito-gradu	Mostaru	
Fluoridi	Kriolit	1 400	2 500	3 000	3 400	10 300
	Al-fluorid	2 450	4 375	5 250	5 950	18 025
	Ukupno	3 850	6 875	8 250	9 350	28 325
Preračunato na fluor u fluoridima	U kriolitu	762	1 360	1 632	1 849	5 603
	U Al-fluoridu	1 333	2 975	3 570	4 046	11 924
	Ukupno	2 095	4 335	5 202	5 895	17 527

Obzirom da naša zemlja nema rezervi prirodnih fluorita, da bi se namirile buduće povećane potrebe fluornih spojeva, treba iskoristiti sve raspoložive količine fluora iz prerade fosfornih ruda, te ostvariti maksimalnu rekuperaciju u industriji aluminijuma. Na ovaj način bi se ostvarila i maksimalna zaštita čovjekove sredine od otpadaka ove proizvodnje.

A. Jakir

LIT.: J. H. Simons, Fluorine chemistry, New York 1950. — W. T. Miller, Preparation, properties, and technology of fluorine compounds, New York 1951. — R. N. Haszledine, A. G. Sharpe, Fluorine and its compounds, New York 1951. — И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Москва 1956. — A. M. Lovelace, W. Postelnek, D. A. Rausch, Aliphatic fluorine compounds, New York 1958. — Fluor (System Nr 5) u djelu Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Weinheim 1959. — M. Stacev, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe, Advances in fluorine chemistry, Washington, D. C., 1961. — A. J. Rudge, Fluorine manufacture and uses, London 1962. — A. E. Pavlath, A. L. Leffler, Aromatic fluorine compounds, New York 1962. — H. R. Neumark, The chemistry and chemical technology of fluorine, New York 1968.

A. Jakir Ž. Viličić

**FOSFOR** (Phosphorus, P), kemijski element s atomskim brojem 15 i relativnom atomskom masom 30,9738, drugi po redu u petoj, dušikovoj skupini periodskog sustava. Postoji sedam izotopa fosfora;  $^{28}\text{P}$ ,  $^{29}\text{P}$ ,  $^{30}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  i  $^{34}\text{P}$ . Od tih se u prirodi nalazi samo jedini postojani  $^{31}\text{P}$ . Vremena poluraspada ostalih izotopa su redom 0,28 s, 4,5 s, 2,5 m, 14,5 d, 28,4 d i 12,4 s. Od nepostojanih izotopa najvažniji je  $^{32}\text{P}$ , jer mu je vrijeme poluraspada povoljno za biološka i analitička određivanja, pa se za te svrhe i proizvodi u USA nuklearnim reakcijama iz sumpora.

Elektronska konfiguracija atoma fosfora u osnovnom stanju je  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ , pa fosfor u svojim spojevima ispoljuje oksidacijska stanja +5, +4, +3, +1 i -3; najčešće je trovalentan i peterovalentan.

Fosfor je vjerovatno poznavao već arapski alkemičar Alhid Behil, ali se njegovo otkriće obično pripisuje hamburškom trgovcu kemikalijama i alkemičaru Hennigu Brandtu. On ga je dobio 1669, kad je suhi ostatak od uparavanja mokraće zagrijavao na visoku temperaturu u odsutnosti zraka. L. Gmelin je 1715 objavio postupak dobivanja fosfora iz ostataka od uparavanja mokraće destilacijom s ugljenom i pijeskom.

Gahn je 1769 utvrdio da se mineralna tvar sastoji od kalcijum-fosfata, a nakon toga je K. W. Scheele izradio postupak za dobivanje fosfora redukcijom fosforne kiseline proizvedene iz tog i drugih fosfata raščinjavanjem sumpornom kiselinom. Sredinom prošlog stoljeća, kada je upoznata mogućnost primjene fosfora za proizvodnju šibica, počela je u Engleskoj industrijska proizvodnja fosfora postupkom koji je izradio N. Pelletier na temelju Scheeleovog postupka; taj se postupak sastojao u destilaciji smjese četiri dijela sirupa fosforne kiseline s jednim dijelom ugljena u retortama od vatrositalne gline. Po tom su se postupku i teorijski iskoristivale samo 2/3 fosfora sadržanog u sirovini.

Mnogo bolji iscrpci u proizvodnji fosfora počeli su se postizati primjenom postupka redukcije fosforita ugljenom u prisutnosti kremenke kiseline. Tu reakciju pronašao je F. Wöhler već 1829, ali je ona postala prava osnovica velike industrijske proizvodnje fosfora tek kad se počela izvoditi elektrotermijski. Taj se postupak počeo razvijati osobito u Engleskoj, Kanadi i Njemačkoj, krajem prošlog stoljeća; nakon drugog svjetskog rata potražnja fosfora naglo je porasla, pa su za izvođenje tog procesa konstruirane vrlo velike proizvodne jedinice.

Svoje ime fosfor (svjetlonošar, od grč. φωσφωρ *fos svjetlo* i φέρω *fero nosim*) dobio zbog svojstva da svjetluca u mraku. Fosforima su se već u XVII st. nazivale, i nazivaju se još i danas, tvari koje svijetle u mraku (npr. bononski kamen, v. Barij, TE 1, str. 684); fosforu je to ime ostalo kao takvoj tvari "par excellence".

Zbog svog velikog afiniteta prema kisiku, fosfor se ne nalazi u prirodi u slobodnom stanju, ali su njegovi spojevi dosta rasprostranjeni; to su najviše kalcijumske, mnogo rjeđe aluminijumske, željezne i druge soli fosforne kiseline. Prosječni je sadržaj fosfora Zemljine kore oko 0,13%. Najvažniji minerali fosfora su apatiti, i to prvenstveno *fluor-apatit*,  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$ ; rjeđi su *klor-apatit*,  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ , ili *hidroksil-apatit*,  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Mikrokristalni apatit poznat je pod nazivom *kolofanit*. Kalcijum u apatitu može biti zamijenjen drugim metalom, najčešće manganom. Mnogo rjeđe od apatita nalaze se *vivianit*  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  i *vavelit*  $2\text{AlPO}_4 \cdot \text{Al}(\text{OH},\text{F})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Najvažnija ležišta koja daju sirovinu za proizvodnju fosfora i njegovih spojeva sadrže *fosforite*, sedimentne stijene koje su nastale sekundarno iz eruptivnog apatitnog stijenja, a sastoje se poglavito od mikrokristalnih apatita, onečišćenih glinom, magnezijum-karbonatom, organskom materijom i dr.

Osim u mineralima, razmjerno velike količine fosfora nalaze se u organizmima i proizvodima njihove izmjene tvari i razgradnje. Kost i zubi ljudi i životinja sadrže ~ 70% hidroksil-apatita. Krv, žumanjak, mlijeko, pa mišićje, živci, mozak, papci i dlake kralježnjaka sadrže znatne količine fosfora, a isto tako ljuštore rakova i školjaka, također neke biljke. I mnogi su fosforiti organskog porijekla: *odontolit* tvore fosilni zubi, *osteolit* fosilne kosti, *koprolit* okamenjene izmetne nekadašnjih životinja. Od tehničke je važnosti *gvano* (okamenjene izmetine morskih ptica) koji se nakuplja na otocima sušne zone u Južnoj Americi (v. Dušik, TE 3, str. 494). Fosfor je sastojak mnogih enzima i svih nukleozida.

Kružni tok fosfora u prirodi vezan je s procesima izmjene tvari u biljnim i životinjskim organizmima. Biljke izvlače fosfor iz tla (mineralâ) u obliku topljivih fosfata i ugrađuju ga u bjelancevine, koje s biljnom hranom dolaze u životinjske organizme i

tamo se dalje preraduju. Vezani se fosfor vraća u tlo s ostacima životinja i biljki. U tom kružnom toku sudjeluje i umjetno gnojivo koje proizvodi kemijska industrija iz fosforita i otpada kao nusproizvod u industriji čelika (Thomasova troska, v. Čelik, TE 3, str. 59, 60).

Fosfor je nađen i u meteoritima u obliku fosfida željeza, nikla, kobalta.

Za svjetsku proizvodnju fosfora, fosfornih umjetnih gnojiva i drugih fosfornih spojeva najznatnije su američke zalihe sirovina. Od njih se dobiva nešto manje od polovice ukupne količine fosfora. Gotovo sve američke fosfatne rude dobivaju se u USA. Vrlo velike količine fosfatnih ruda dobivaju se i u Africi; najveće količine afričkih prirodnih fosfata dobivaju se u Maroku, nešto manje u Tunisu, a mnogo manje u Egiptu i Alžiru. Najznačajniji proizvođač fosfornih ruda u istočnoj hemisferi jest SSSR (poluotok Kola). Stanovite količine prirodnih fosfata dobivaju se i u Oceaniji i u ostalim dijelovima Azije.

#### ELEMENTARNI FOSFOR

Fosfor u elementarnom stanju postoji u tri alotropske (kristalne) modifikacije: bijeli (žuti), crveni (ljubičasti) i crni fosfor. Termodinamički je najpostojaniji crni, a najmanje je postojan bijeli fosfor. Pod običnim uvjetima brzina pretvorbe fosfora iz jednog alotropskog oblika u drugi toliko je mala da tada mogu postojati u metastabilnom stanju i termodinamički nestabilne modifikacije.

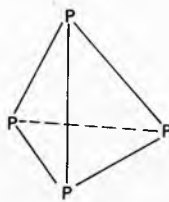
**Fizička svojstva elementarnog fosfora.** *Bijeli fosfor* je na običnoj temperaturi poput voska mekana, bezbojna i prozirna tvar; t.t. 44,1 °C; t.k. 280 °C. Iznad -76,9 °C čvrsti bijeli fosfor nalazi se u kubnom  $\alpha$ -obliku, a ispod toga u rompskom  $\beta$ -obliku. (Poblježe o ravnoteži između ta dva oblika fosfora i njegove parne i tekuće faze v. u poglavlju Fazni dijagram fosfora, str. 384, u članku *Fazne ravnoteže.*) Gustoća  $\alpha$ -oblika bijelog fosfora je 1,828, a  $\beta$ -oblika 1,88 g/cm<sup>3</sup>. Na temperaturama nižim od obične bijeli fosfor postaje krt. Tekući fosfor je bezbojan i jako lomi svjetlo; pare fosfora također su bezbojne. Bijeli fosfor zamjetljivo je hlapljiv i na običnoj temperaturi (tlak para čvrstog fosfora na 25 °C je 0,04 mmHg).

Topljivost bijelog fosfora u vodi vrlo je mala; dobro se otapa u nekim drugim otapalima kao što su njegovi halogenidi i ugljik-disulfid. Otapa se i u nekim organskim otapalima kao što su benzen i etil-eter.

U otopinama i u pari bijelog fosfora nalaze se molekule  $\text{P}_4$ . Zbog toga se pretpostavlja da su i u čvrstom stanju njegovi atomi asociirani u tetraedrijske molekule (sl. 1). Iznad 800 °C molekule  $\text{P}_4$  počinju se raspadati u molekule  $\text{P}_2$ ; pod običnim tlakom na 1200 °C stupanj disocijacije molekula  $\text{P}_4$  u  $\text{P}_2$  iznosi otprilike 50%. Disocijacija molekula  $\text{P}_2$  u atome neznatna je sve do temperatura ~ 2000 °C.

*Crveni fosfor* nastaje grijanjem bijelog fosfora; ta je pretvorba egzoterman proces (4,4 kcal/mol). Ona se odvija postepeno i na običnoj temperaturi, naročito pod katalitičkim djelovanjem sunčanog svjetla (tu reakciju kataliziraju i J, S, Se, Na i amini), ali tek iznad 200 °C pretvorba je brža, a na 250 °C već je toliko brza da u toku jednog dana glavna količina bijelog fosfora prelazi u crveni. Pri tome najprije nastaje svijetlocrvena, sluzava masa koja postepeno očvršćava. U tom stanju fosfor je *amorfan*; iako još uvijek postoje molekule  $\text{P}_4$ , prostorna mreža postaje nepravilna. Ponovno sredivanje prostorne mreže fosfora polagano nastupa iznad 450 °C. Nastaje drugi oblik crvenog fosfora kojemu su molekule lančaste, a kristalizira u *heksagonalnom* sustavu. Zagrijavanjem na više temperature nastaju u crvenom fosforu dalje strukturne promjene. Najzad zagrijavanjem iznad 550 °C za vrijeme od 1-2 tjedna nastaju vidljivi monoklinski kristali. Takav crveni fosfor naziva se *Hittorfov* po I. W. Hittorfu koji ga je prvi dobio.

Pretvorbe bijelog u crveni fosfor i pretvorbe pojedinih oblika crvenog fosfora jednoga u drugi popraćene su produblivanjem



Sl. 1. Tetraedrijska molekula bijelog fosfora  $\text{P}_4$ .