

# PŘEHLED FLUOROVÉ CHEMIE\*

JAN KUBÍK

Sledujeme-li pokrok chemie v posledních desetiletích, udiví nás obrovský zájem věnovaný fluoru. Ročně vycházejí stovky a snad tisíce publikací pojednávajících o tomto vysoce zajímavém prvku a jeho sloučeninách a současně vzrůstá počet i velikost závodů vyrábějících neb jakýmkoliv způsobem zpracovávajících fluorové sloučeniny. Rozsah fluorové chemie je dnes již tak veliký, že již nenajdeme chemika, který by ovládal celý tento obor tak, jako třeba jeho zakladatelé *Moissan* a *Ruff*. Nastala dalekosáhlá specialisace. Vyrostli odborníci pro výrobu elementárního fluoru, fluorovodíku, anorganických solí fluoru, pro fluoraci organických sloučenin a pro další úzce specialisované, přesto však velmi rozsáhlé obory, jak o tom bude dále mluveno.

Obrovský rozvoj fluorové chemie v cizině bohužel unikl pozornosti naší široké chemické veřejnosti, která zná fluor dosud jen z laboratorního použití kyseliny fluorovodíkové při stanovení kyseliny křemičité a z použití této kyseliny ve sklářském průmyslu při výrobě ozdobného i technického skla, kterážto výroba u nás — pravda — dosáhla vysokého stupně dokonalosti. Nebude proto jistě bez užitku, budeme-li seznamovati širší okruh československé chemické veřejnosti s pokrokem vědy na poli fluorové chemie, zvláště když jsme se nedávno z odborného tisku dověděli, že máme také v Československu ložiska kazivce, který jest základní surovinou pro výrobu fluoru a jeho sloučenin.

Příčinou toho, že hlavní rozvoj fluorové chemie spadá teprve do nejnovější doby, není vzácnost výskytu fluoru v přírodě, jak by se snad někdo mohl domnívati. Příčinou toho, že se rozvoj fluorové chemie tak opozdil ve srovnání s jinými prvky, jest vysoká reaktivnost jak prvku samotného, tak četných jeho sloučenin, která neobyčejně ztěžuje přípravu těchto látek.

Nemožnost použití běžných laboratorních pomůcek, zvláště skleněných, byla vážnou překážkou důkladného vědeckého průzkumu, který si vynutil vyvinutí speciální laboratorní techniky. Většinou bylo nutno pracovati v neprůhledných kovových aparaturách (platina, zlato, stříbro, nikl, měď, monel, železo), jen výjimečně se hodilo křemenné sklo. Teprve v nejnovější době usnadňuje práci fosforečné sklo a umělé hmoty, zvláště teflon. Také mimořádná nebezpečnost práce s fluorem a jeho sloučeninami odrazovala chemiky od této práce. Samozřejmě ještě větší potíže byly při převádění laboratorních výsledků do provozního měřítka.

Ze starší historie fluorové chemie uvedu jen několik hlavních dat. Minerálu kazivce bylo používáno již v dobách velmi dávných jako tavící přísady v metalurgii. Zmiňuje se o něm již na konci XV. stol. *Basilius Valentinus* pod názvem *fluores*. K leptání skla použil směsi

\* Prednesené na Slovenskej vysokej škole technickej v Bratislave v rámci prednáškovej činnosti Spolku chemikov na Slovensku dňa 21. marca 1952.

kazivce a kyseliny sírové již kolem r. 1670 norimberský umělec Schwanhardt. Avšak teprve r. 1809 se podařilo Gay-Lussacovi a Thénardovi připravit čistou kyselinu fluorovodíkovou. Ačkoliv povaha této kyseliny jako sloučeniny vodíku s neznámým dosud prvkem — fluorem — byla brzy správně poznána a podařilo se připravit celou řadu jejích solí, nedařila se dlouho příprava fluoru elementárního, ač o to usilovala řada badatelů. Po četných neúspěších připravil elementární fluor teprve r. 1886 Henri Moissan. Obtížnost této přípravy byla příčinou toho, že jeho objev zůstal dlouho pouhou vědeckou zajímavostí, která nepřekročila práh laboratoře. Výzkum fluoru a jeho sloučenin lákal jen několik nadšených jednotlivců. Z nich na čestném místě stojí Otto Ruff, jehož průkopnická práce tvoří dodnes základ anorganické části fluorové chemie. V organické části se musím na tomto místě zmínit alespoň o Swartsovi a jeho objevu výměny chloru za fluor v organických látkách za pomoci fluoridů antimonu. Tento objev se stal základem rozsáhlé výroby fluorovaných derivátů methanu a ethanu, t. zv. freonů, jakmile bylo zjištěno, že se těchto látek dá použít jako chladicích tekutin mimořádně výhodných vlastností. Tento praktický poznatek dal podnět k rozsáhlému výzkumu fluorové chemie, při čemž organisovanou spoluprací neobvykle velkého počtu pracovníků na vysokých školách, ve vědeckých ústavech a průmyslových závodech dosáhla fluorová chemie po vědecké i praktické stránce před tím nebývalého rozvoje.

Po tomto úvodu mohu nyní přikročit k vlastnímu výkladu o fluorové chemii.

Zvláštní postavení fluoru v periodické soustavě, t. j. v sedmé skupině nahoře, udílí tomuto prvku výjimečné vlastnosti, kterými se ostře odlišuje od všech ostatních prvků. Fluor jest prvkem nejelektronegativnějším. To jest důvodem, proč jej nebylo možno připravit chemickou cestou. Proto také jest neobyčejně reaktivní a tvoří sloučeniny se všemi ostatními prvky kromě prvků inertních. Dokonce i s tak vysloveně elektronegativním prvkem, jakým jest kyslík, dává sloučeniny, v kterých kyslík vystupuje pozitivně a jsou to tedy fluoridy, nikoliv kysličníky. Úžasná reaktivnost fluoru činí veliké potíže při jeho přípravě, neboť konstrukční materiál aparatury silně trpí korozí. Pro tyto potíže bylo možno dříve vyrábět fluor jen v malých množstvích v laboratořích pro výzkumné účely. V poslední době jest výroba fluoru v provozním měřítku již dobře zvládnuta.

Základní výrobní princip jest ve všech výrobních tentýž a shoduje se s původní methodou Moissanovou. Jest to elektrolysa směsi fluorovodíku a fluoridu draselného. Způsob provedení však doznal během doby různých úprav. Rozdíly jsou především v teplotě, při které se provádí elektrolysa, a ve složení elektrolytu, kteréžto dvě podmínky spolu souvisí, neboť na složení směsi závisí bod tuhnutí a jest samozřejmé, že elektrolyt se musí udržovati na tak vysoké teplotě, aby neztuhl. Jsou v podstatě 3 možnosti. V Americe se pracuje většinou při teplotách kolem  $100^{\circ}\text{C}$  a při složení elektrolytu odpovídajícím sloučenině  $\text{KF}$ ,  $2\text{HF}$ .

V Německu se pracovalo ve válce při  $250^{\circ}$  a složení KF, HF. Třetí možnost jest při teplotách 50 až  $-50^{\circ}$  C s elektrolytem obsahujícím veliký přebytek HF proti KF. Moissan pracoval dokonce při  $-80^{\circ}$  C. Na veliko se tento třetí způsob neujal. Stavební materiál pro elektrolysu není dnes již problémem. Jest to ocel, monel a hořčík. Moissan — jak známo — používal platiny. Největší potíže vždy působil materiál pro anody, zvláště při vysokých proudových hustotách. Moissan používal platinových anod, později byly zavedeny niklové a měděné. Jejich opotřebení i při malých teplotách bylo však značné a pro provozní výrobu bylo třeba vypracovati zvláštní druh anod uhlíkových. Jest třeba poznamenati, že grafit se nehodí, protože reaguje s fluorem. Jako katoda se osvědčila ocel. Moderní elektrolysy pracují s proudovou intenzitou 2000 amper a rozkladným napětím 6—15 volt. Dosahuje se 95%-ního využití proudu a výrobní kapacity asi 35 kg fluoru za 24 hodiny. Suroviny pro výrobu fluoru, t. j. fluorovodík a kyselý fluorid draselný musí být velmi čisté a naprosto suché, jinak může dojít k explozím. Surový fluor jest znečištěn vždy fluorovodíkem, kterého se zbavuje ve věžích naplněných granulovaným fluoridem sodným. Fluor se nejčastěji spotřebuje hned na místě k fluoracím, avšak byl již také vypracován způsob jeho plnění do ocelových lahví, takže se může dopravovati i na dálku. K tomu účelu jest nutno jej zbaviti posledních stop nečistot, které prý způsobují exploze. Děje se to proháněním niklovou trubicí vyhřívanou na  $300^{\circ}$ . Nato se plyn kondensuje v nádobě chlazené kapalným dusíkem, načež se kapalný fluor zahřívá, čímž se vypařuje a pod vlastním tlakem plní do ocelových lahví. Připomínám, že fluor má kritickou teplotu asi  $-129^{\circ}$  C a bod varu  $-187^{\circ}$  C. Láhev se plní pod tlakem asi 30 atm, v Německu dokonce 170 atm. Při plnění i používání lahví s fluorem jest samozřejmě třeba zachovávatí přísná bezpečnostní opatření.

Ve sloučeninách vystupuje fluor výhradně jako prvek negativně jednomocný, zatím co chlor, brom a jod jak známo vystupují i v pozitivních mocenstvích. V binárních sloučeninách fluoru dosahuje druhý prvek často svého maximálního mocenství, na př.  $\text{OsF}_6$ ,  $\text{JF}_7$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{BiF}_5$ ,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{AgF}_2$ .

Nejjednodušší způsob přípravy fluoridů jest konverse kysličníků, hydroxydů, nebo karbonátů kyselinou fluorovodíkovou ve vodném prostředí. Tímto způsobem lze připravit fluoridy alkalií, kovů žíravých zemin a dále  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{HgF}$  a  $\text{AgF}$ , nikoli však takové fluoridy, které se vodou hydrolysuji. Pro ty volíme druhý způsob, který spočívá v působení bezvodého fluorovodíku na bezvodé chloridy. Chlor unikne jako chlorovodík a resultuje fluorid. Tak lze připravit na př. fluoridy  $\text{TiF}_4$ ,  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{NbF}_5$ ,  $\text{TaF}_5$ ,  $\text{VF}_4$ ,  $\text{VF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SnF}_4$  a jiné. Pro přípravu některých fluoridů se však nedá použiti ani prvá ani druhá metoda a jest nutno použiti elementárního fluoru. Jsou to fluoridy  $\text{CF}_4$ ,  $\text{BiF}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{TeF}_6$ ,  $\text{OsF}_6$ ,  $\text{IrF}_6$ ,  $\text{CrF}_4$ ,  $\text{CrF}_5$ ,  $\text{UF}_6$ ,  $\text{CoF}_3$  a fluoridy halových prvků  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{JF}_5$  a  $\text{JF}_7$ . Samozřejmě lze tak připravit i valnou většinu ostatních fluoridů, nemá to však praktický vý-

znam, dají-li se tyto fluoridy připravit z kyseliny fluorovodíkové. Zvláštním způsobem se připravují fluoridy dusíku a kyslíku. Tak  $\text{NF}_3$  lze získati elektrolysou roztaveného kyselého fluoridu amonného,  $\text{OF}_2$  působením fluoru na zředěný louh sodný. Fluorid  $\text{O}_2\text{F}_2$  lze získati přímým sloučením prvků ve výbojové trubici při sníženém tlaku.

Z obrovského množství anorganických sloučenin fluoru se zmíním jen o některých nejdůležitějších, které mají praktický význam nebo jsou jinak zvláště zajímavé.

Nejdůležitější sloučeninou fluoru jest fluorovodík, neboť jest základní výchozí látkou všech fluorových sloučenin i elementárního fluoru. Jest po stránce theoretické i praktické neobyčejně zajímavý, avšak nebudu o něm dále mluvit, protože jemu jest věnována druhá přednáška.

Fluoridy alkalických kovů a amonia jsou pozoruhodny tím, že existují jednak jako soli normální a jednak jako soli kyselé. Lithná sůl nemá tuto vlastnost. Je známa jen její jednoduchá sůl  $\text{LiF}$ . Zato od sodné soli známe kyselý fluorid  $\text{NaF}$ .  $\text{HF}$ , od draselné soli fluoridy s 1; 2; 2,5; 3 a 4 moly  $\text{HF}$  na 1 mol  $\text{KF}$  a podobně je tomu i u  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ , a  $\text{NH}_4$ . Touto schopností tvořiti kyselé soli alkalických kovů liší se fluor podstatně od ostatních halogenů. Fluoridy alkalických kovů mají charakter velmi stálých solí. Fluorid lithný jest těžko rozpustný ve vodě, v řadě k cesiu rozpustnost stoupá.

Fluorid lithný se používá jako přísada do elektrolytu při výrobě fluoru, do prášků pro svařování hliníku, v podobě hranolů do spektroskopů pro infračervené světlo. Fluorid sodný se hojně používá k impregnaci dřeva proti hnilobě, pro odstraňování fluorovodíku ze surového fluoru a při výrobě skla a smaltů. Získává se nejen z kyseliny fluorovodíkové, nýbrž i z kyseliny fluorokřemičité rozkladem louhem sodným. Kyselý fluorid draselný se používá hlavně pro výrobu element. fluoru, kyselý fluorid amonný k leptání skla spolu s kyselinou fluorovodíkovou.

Z ostatních fluoridů kovů 1. skupiny periodické soustavy jest důležitý fluorid stříbrnatý,  $\text{AgF}_2$ , který lze připravit jen pomocí elementárního fluoru a který má význam jako přenašeč fluoru při fluoraci uhlovodíků.

Fluoridy žiravých zemin se liší od ostatních halogenidů těchto kovů svou nerozpustností ve vodě. Největší význam má fluorid vápenatý, který se vyskytuje v přírodě jako minerál kazivec. Je rozšířen dosti nestejně. Mnoho zemí nemá vůbec tuto surovinu, některé jí mají nadbytek a mohou ji vyvážet. Největší ložiska jsou v Sovětském svazu, v Německu, Anglii, Spojených státech. Jak jsem již řekl, vyskytuje se i u nás kazivec, jest však srostlý s barytem a bude třeba tuto surovinu upravovati. Pro zpracování na kyselinu fluorovodíkovou se hodí jen vysoce čistý kazivec s minimálním obsahem kyseliny křemičité.

Rovněž čisté druhy, avšak s větším obsahem  $\text{SiO}_2$  se zpracovávají jako přísada v průmyslu keramickém, sklářském, smaltářském a při

výrobě dusíkatého vápna. Usnadňuje se jím jednak tavení, jednak se dociluje mléčného zákalu. Druhy s 80—90 %  $\text{CaF}_2$  se zužitkují jako tavící přísada v metalurgii a ještě horší druhy v cementářství. Fluoridy Zn, Cd a Hg nemají praktického významu. Fluorid rtuťnatý, který lze vyrobiti i bez použití elementárního fluoru, působí jako slabé fluorační činidlo na organické látky.

Velmi důležitým fluoridem je fluorid hlinitý právě tak jako komplexní fluorid hlinitosodný, vyskytující se v přírodě jako minerál kryolith. Oba se vyrábějí ve velikých množstvích pro výrobu kovového hliníku. Přírozeného kryolithu bylo kdysi velmi mnoho v Grónsku, dnes však jsou tato ložiska již vyčerpána.

Mimořádné postavení mezi fluoridy má fluorid boritý,  $\text{BF}_3$ . Při obyčejné teplotě jest to bezbarvý plyn. Připravili jej po prvé r. 1809 Gay-Lussac a Thénard, když se pokoušeli uvolnit z kazivce působením kyseliny borité t. zv. „kazivcovou kyselinu“. Má rozsáhlé použití v organické chemii jako katalysátor. Pro tento účel se vyrábí ve velkém a dodává se jednak komprimovaný v ocelových lahvích a jednak ve formě tekuté komplexní sloučeniny s kyselinou octovou s obsahem 40 %  $\text{BF}_3$  v hliníkových barelech. V laboratorii se připraví fluorid boritý nejlépe termickým rozkladem fluoroboritanů, soli to kyseliny fluoroborité,  $\text{HBF}_4$ . Tato kyselina se vyrábí rozpouštěním kyseliny borité v kyselině fluorovodíkové. Má význam v organickém chemickém průmyslu jako katalysátor a používá se též k čištění povrchu kovů a jako přísada při elektrolyse kovů.

Podle periodického systému měly by nyní přijíti na řadu fluoridy uhlíku. Výklad o nich si však ponechám na později, až přejdu k organickým sloučeninám. Zde však již musím poznamenati, že fluorid uhlíčitý nevzniká jen fluorací chloridu uhlíčitého nebo methanu, nýbrž i přímým působením elementárního fluoru na uhlík.

Fluorid křemičitý aneb fluorokřemík je znám z analytické chemie jako plyn, který vzniká působením kyseliny fluorovodíkové na kyselinu křemičitou nebo křemičitany, které se tak dají snadno rozložit. Fluorokřemík se vodou hydrolysuje na kyselinu křemičitou a fluorovodíkovou, která poskytuje s fluorokřemíkem komplexní kyselinu fluorokřemičitou. Tato kyselina je známa jen ve vodných roztocích. Při zahušťování se rozkládá opět na fluorokřemík a fluorovodík. Kyselina fluorokřemičitá odpadá jako důležitý vedlejší produkt při výrobě superfosfátu z fluoroapatitu, minerálu to o složení  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$ . Tento minerál obsahuje jen několik málo procent fluoru, ale tím, že se ho zpracovávají obrovská množství, má pro fluorovou chemii nesmírný význam jako druhá, po kazivci nejdůležitější surovina. Tento zdroj fluoru nabývá stále větší důležitosti a jest využíván i v zemích, které vyvážejí kazivec. Nemohu na tomto místě nepřipomenout, že u nás tento zdroj není plně využit, ačkoliv kazivec dovážíme. Kyselina fluorokřemičitá se používá jednak samotná k desinfekci pivních sudů a různých zařízení v potravinářském průmyslu, jednak se zpracovává na soli — fluorokřemičitany. Z těch jest nejdůležitější fluorokřemičan

sodný používaný ve sklářském průmyslu k výrobě mléčného skla, dále do smaltů a keramických tmelů a také k hubení hmyzu, zvláště mravenců. Mimo to lze fluorokřemičitan sodný zpracovati též na fluorid sodný. Z ostatních fluorokřemičitanů mají největší význam sůl hořečnatá a zinečnatá, používané k impregnaci přirozených i umělých kamenů, zvláště betonu za účelem zvýšení jejich odolnosti proti vlivům povětrnosti nebo chemických roztoků. Tento způsob impregnace zvaný „fluátování“ spočívá v tom, že se dutinky při povrchu betonu upou fluoridem vápenatým, hořečnatým a kyslíčnickem křemičitým, které vzniknou pozvolným rozkladem fluorokřemičitanů i vlastního betonu vlivem kyslíčnicku uhličitého a vlhkosti vzduchu.

Z fluoridů prvků páté skupiny jest nejzajímavější fluorid dusitý,  $\text{NF}_3$ , který byl po četných marných pokusech získán elektrolysou taveniny kyselého fluoridu amonného s použitím grafitové anody. Je to velmi reaktivní plyn. Tato reaktivnost se vzrůstající teplotou přechází v exploze. Jen letmo se zmíním, že existují též azid fluoru  $\text{N}_3\text{F}$ , fluoramin  $\text{NH}_2\text{F}$  a oxyfluoridy dusíku  $\text{NO}_2\text{F}$  a  $\text{NOF}$ , látky to vesměs nebezpečné.

S prvky fosforem, arsenem, antimonem a vizmutem tvoří fluor rovněž několik sloučenin, fluoridů, oxyfluoridů a thiofluoridů, které se vesměs dají upotřebiti v organické chemii k fluoracím, nejvíce ovšem fluorid antimonitý a antimonitý.

Ze sloučenin fluoru s fosforem jsou důležité kyseliny fluorofosforečné, a to kyselina monofluorofosforečná,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ , difluorofosforečná,  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  a hexafluorofosforečná,  $\text{HPF}_6$ . Přípravují se hydrolysou příslušných fluoridů nebo působením fluorovodíku na kyselinu fosforečnou neb kyslíčnick fosforečný. Všechny se hydrolysuji vodou na kyselinu orthofosforečnou. Estery těchto kyselin jsou prudce jedovaté a byly za války pečlivě studovány Němci i Američany.

Theoreticky neobyčejně zajímavé postavení mezi sloučeninami fluoru mají jeho sloučeniny s kyslíkem. Jak jsem se již zmínil, jsou to fluoridy kyslíku a nikoliv kyslíčnky fluoru. Praktický význam tyto látky nemají. Jak se ani nedá jímak očekávat, jsou vysoce reaktivní.

Pravým jejich opakem jest fluorid sírový,  $\text{SF}_6$ . V jeho molekule jest centrální atom síry dokonale symetricky obklopen 6 atomy fluoru, následkem čehož jest fluorid sírový plynem vysoce stálým a vůči jiným látkám inaktivním, téměř jako některý inertní plyn. Vyrábí se na veliko spalováním síry v elementárním fluoru. Upotřebuje se pro svou inertnost a vysokou dielektrickou konstantu jako dokonalý izolační materiál ve vysokonapětných zařízeních.

Z ostatních sloučenin síry a fluoru je třeba se zmíniti alespoň letmo o sulfurylfluoridu  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , kterého se používá k výrobě sulfamidu, a pak hlavně o kyselině fluorsulfonové,  $\text{HSO}_3\text{F}$ . Tato kyselina se vyrábí na veliko slučováním fluorovodíku s kyslíčnickem sírovým. Od kyseliny chlorsulfonové se liší větší stálostí vůči hydrolyse. V poslední době stoupá její použití v organické chemii jako dehydratující katalysátor namísto kyseliny sírové a jako sulfonační činidlo.

V řadě prvků chrom, molybden, wolfram, uran existují četné fluoridy, jednoduché i komplexní, z nichž některé jsou těkavé. Zvláštní pozornosti zasluhují fluoridy uraničitý  $\text{UF}_4$  a uranový  $\text{UF}_6$ , které mají důležitost pro výrobu atomových bomb. Tak zvanou kaskádní difusí plynného fluoridu uranového oddělují se isotopy uranu.

Z fluoridů prvků sedmé skupiny periodické soustavy jsou velmi důležité fluoridy ostatních halových prvků. Jak jsem již uvedl, je práce s elementárním fluorem neobyčejně nebezpečná a proto se snažíme dle možnosti se jí vyhnouti a fluorovati látkami méně nebezpečnými, na př. kovovými fluoridy nebo sloučeninami fluoru s ostatními halogeny. Jejich rozvoj byl neobyčejně urychlen v minulé válce, zvláště pro německé vojenské účely. Pro zajímavost uvádím, že ve Falkenhagenu byl postaven závod pro denní výrobu 5 tun fluoridu chloritého, který měl sloužiti jako zápalný prostředek. Pro rychlý postup Rudé armády však výroba nemohla být zahájena. Jediným způsobem přípravy těchto látek jest přímé slučování prvků. Tak bylo připraveno 7 sloučenin:  $\text{JF}_5$ ,  $\text{JF}_7$ ,  $\text{BrF}$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{ClF}$  a  $\text{ClF}_3$ . Použití fluoridu chloritého místo fluoru k fluoracím má velikou výhodu v bezpečné manipulaci, zvláště při transportu, fluorace se dají lépe ovládat, avšak zavádí se do reakce halogen — chlor.

Ze sloučenin fluoru s kovy osmé skupiny zaslouží zmínku jen fluorid kobaltitý, používaný hojně v organické chemii k fluoracím.

Nyní jsem vyčerpal látku o anorganických sloučeninách fluoru a mohu přikročiti k sloučeninám organickým.

Fluor chová se k organickým látkám zpravidla velmi reaktivně. Proto jest třeba při manipulaci s fluorem dbáti toho, aby se nedostal ve styk s organickými látkami. Ve většině případů reaguje s nimi explozivně. Konečnými zplodinami jsou nejčastěji fluorid uhličitý a fluorovodík a zbývá černý zuhelnatělý zbytek. V některých případech se dá sice reakce umírniti zředěním organické látky inertními látkami, ale v celku má fluorace elementárním fluorem jen malý význam při přípravě fluor obsahujících organických sloučenin, a proto byly vypracovány metody bezpečnější a lépe regulovatelné a kontrolovatelné.

Velmi universální jest metoda, při níž se vychází z chlorderivátů, na něž se působí fluorovodíkem. Tuto metodu jsme poznali již při výkladu o sloučeninách anorganických. Místo fluorovodíku lze použití též některých fluoridů anebo se tyto použijí ve směsi s fluorovodíkem, při čemž pak fungují jako katalysátor. Takovým zvláště účinným katalysátorem se ukázal být fluorid antimonitý. Tato metoda doznala již praktického použití ve velké míře při výrobě t. zv. freonů, látek to používaných k chlazení. Jsou to více či méně fluorované chlorderiváty methanu, ethanu a butenu. Jejich hlavní výhoda proti jiným chladivům (jako  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) spočívá v tom, že jsou nehořlavé, nevybušné, nedejovaté, že nekorodují chladicí stroj a nadto ještě mají velmi výhodné termické vlastnosti. Pomalu, ale jistě dnes vytlačují jiná chladiva. Používá se jich též do hasicích přístrojů namísto chloridu uhličitého, protože odpadá nebezpečí vzniku jedovatého fosgenu. Bylo jich použi-



to též k rozprašování insekticidních a desinfekčních prostředků, zejména *DDT*.

Druhým důležitým způsobem přípravy fluorových organických sloučenin je prostá addice fluorovodíku na olefiny. Tak se dá sloučením ethylenu s fluorovodíkem připravit ethylfluorid:



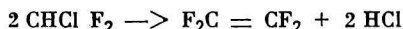
Na tomto principu spočívá též použití fluorovodíku jako katalysátoru při výrobě vysokooktanového benzínu z krakovacích plynů obsahujících parafiny a olefiny. Addicí fluorovodíku na olefiny vzniknou přechodně monofluoroparafiny, které se slučují s parafiny za opětného vystoupení fluorovodíku na vyšší homology, zejména isooktan. V této souvislosti upozorňují zároveň na použití bezvodého fluorovodíku jako intenzivního dehydratačního činidla v organické synthese, daleko účinnějšího nežli jest kyselina sírová. Výhodou používání HF místo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jest také skutečnost, že nevznikají dehtové produkty a neprobíhají vedlejší reakce (sulfonace). Protože fluorovodík rozpouští četné organické látky, je tím umožněna též nitrace (na př. kyseliny benzoové, anilinu) a diazotace v homogenní fázi.

Třetí hlavní způsob přípravy organických fluorosloučenin jest působení fluoridů  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{NiF}_3$ ,  $\text{AgF}_2$  a podobných na uhlovodíky. Tím se nahradí veškeré atomy vodíku fluorem a vzniknou sloučeniny, které obsahují jenom uhlík a fluor, t. zv. perfluorosloučeniny. Reakce se provádí tím způsobem, že se páry organické látky vedou reaktorem naplněným přenašečem fluoru a unikající plyny se zbavují fluorovodíku propíráním nebo kondensací a reakční produkt se čistí na př. frakcionovanou destilací.

Perfluorosloučeniny tvoří homologickou řadu podobnou řadě methanové u uhlovodíků. Jsou to látky úplně nasycené, mimořádně stabilní i při vysokých teplotách a odolné účinku i energických chemických činidel. Vazba  $\text{C}-\text{F}$  je stálá až do  $700^\circ\text{C}$ .

Sloučeniny od  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  výše našly použití jako výborné transformátorové oleje o nízké viskozitě, jež umožňuje rychlou cirkulaci a tím i rychlé odnímání tepla. Z téhož důvodu se používají jako mazací oleje u rychloběžných motorů. Stejně jako alifatické uhlovodíky dají se také fluorovati i uhlovodíky aromatické. Fluorace vyššími fluoridy kovů jest málo ekonomická, protože polovina účinného fluoru přichází nazmar, neboť s vodíkem dává fluorovodík. Tuto nevýhodu nemá nejmodernější způsob fluorace elektrolysou roztoku organických látek v bezvodém fluorovodíku, kterou jest nejlépe prováděti kontinuálně tak, že se organická látka přivádí k anodě. Fluorovodík vzniklý vlastní reakcí se ihned zužitkuje další elektrolysou.

Nakonec se zmíním aspoň krátce o umělých hmotách obsahujících fluor. Z nich je nejdůležitější teflon. Jest to polymerisovaný tetrafluorethylen. Monomer se pro tento účel vyrábí štěpením chlordinfluormethanu při vysokých teplotách:





Teflon jest hmota dosud ničím nepřekonaná, která odolává od  $-200^{\circ}$  do  $+298^{\circ}$  C všem látkám s výjimkou roztavených alkalických kovů. Že je nehořlavá a nejedovatá, nemusím ani zvlášť zdůrazňovat. Na trh přichází jako prášek, ve foliích, deskách, neb rourách, a to i na izolace elektrických drátů. Dále jsou z něho vyráběny jednodušší tvarové kusy. Jedinou jeho menší vadou je velmi obtížná zpracovatelnost. Tato nevýhoda odpadá u podobné hmoty, zvané teflex, či teflexon, látky, v níž je jeden z atomů fluoru nahrazen chlorem, tedy odpovídající vzorci  $(-\text{CF}_2-\text{CF Cl}-)_n$ . Jest to tedy polyperfluorvinylchlorid. Jeho odolnost je o málo menší.

Pro omezenost času mohl jsem se zmínit jen o nejdůležitějších organických sloučeninách fluoru. Bylo by třeba zvláštní přednášky, která by vyčerpala bohaté možnosti uplatnění fluoru v organické chemii ve formě sloučenin užitečných ve všech oborech lidské činnosti. Možno říci, že dnes je tento problém stále ještě v počátcích a očekává se další mohutný vývoj.