

الباب الثاني عشر

الفلور ومركباته

الفلور

فل = ٣٨

تاريخه

لاحظ (أمبير - Ampère) التشابه الذى يوجد بين الفلوريدات والكلوريدات ، وبين حامضى الأيدروفلوريك والأيدروكلوريك ، وأشار بأن حامض الأيدروفلوريك لا بد أن يكون مكوناً من اتحاد الأيدروجين بعنصر مجهول وهو الفلور ، وحاول (ديفى ونوكس - Davy & Knox) وآخرون عزل الفلور بدون نجاح . وفى سنة ١٨٥٠ حلل فرمى فلوريدى الكالسيوم والبوتاسيوم المنصهرين تحليلاً كهربائياً وشاهد حول القطب الموجب فوراناً يدل على تكوين غاز ، ولكنه لم يتمكن من عزل الغاز لتفاعله مع معدن القطب بشدة فى درجة حرارة الجهاز . وفى سنة ١٨٨٦ حلل (مواسان - Moissan) حامض الأيدروفلوريك الأندريدى بعد إذابة فلوريد البوتاسيوم الأيدروجينى (ملح فرمى - Fremy's salt) (بوريد فل) فيه ، تحليلاً كهربائياً ، فى أنبوبة على شكل (U) مصنوعة من سبيكة من البلاتين والايридиوم واستعمل أقطاباً مصنوعة من السبيكة نفسها ، مع وضع الجهاز فى مزيج مبرد ، فحصل على عنصر الفلور . وفى سنة ١٨٨٩ وجد مواسان أنه يمكن استعمال جهاز من النحاس بدلا من الجهاز البلاتينى حيث يتغطى سطحه بطبقة دقيقة من الفلوريد ، والاكتفاء بصنع الأقطاب من سبيكة البلاتين والايридиوم .

وموده

يوجد الفلور في الطبيعة على هيئة فلوريدات :-

(أ) الفلوريت fluorite (أو فلورسبار fluorspar) ؛ وهو عبارة عن فلوريد الكالسيوم (كالفل) ، ويوجد على هيئة بلورات مكعبة أو كجسم مندمج يشبه الرخام .

(ب) الكريوليت cryolite ، وهو فلوريد مزدوج من الألومنيوم والصوديوم (لوفل ، ٣ ص فل)

(ح) الأباتيت apatite [٣ كال (فوا) ، كالفل] .

وتوجد نسبة بسيطة من فلوريد الكالسيوم في التربة، يمتصها النبات، فيوجد في رماده نحو ٠,١ ٪ من الفلور . ويوجد أيضاً بكمية قليلة في عظام وأسنان الحيوانات ، فقد يحتوى غطاء الاسنان اللامع على نحو ٠,٣ ٪ من الفلور .

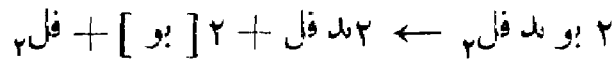
تحضيره

يحضر الفلور بتحليل محلول من فلوريد البوتاسيوم الأيدروجيني في حامض الأيدروفلوريك الأندريدى النقي تحليلاً كهربائياً . فيستعمل جهاز (شكل ١٦) مكون من أنبوبة من النحاس على شكل (U) يوضع فيه ٦٠ جراماً من (بود فل) مذاباً في ٢٠٠ سم^٣ (بد فل) . ويسد طرفا الأنبوبة بسدادات من الفلوريت يمر فيها القطبان المصنوعان من البلاتين الأيريدى .

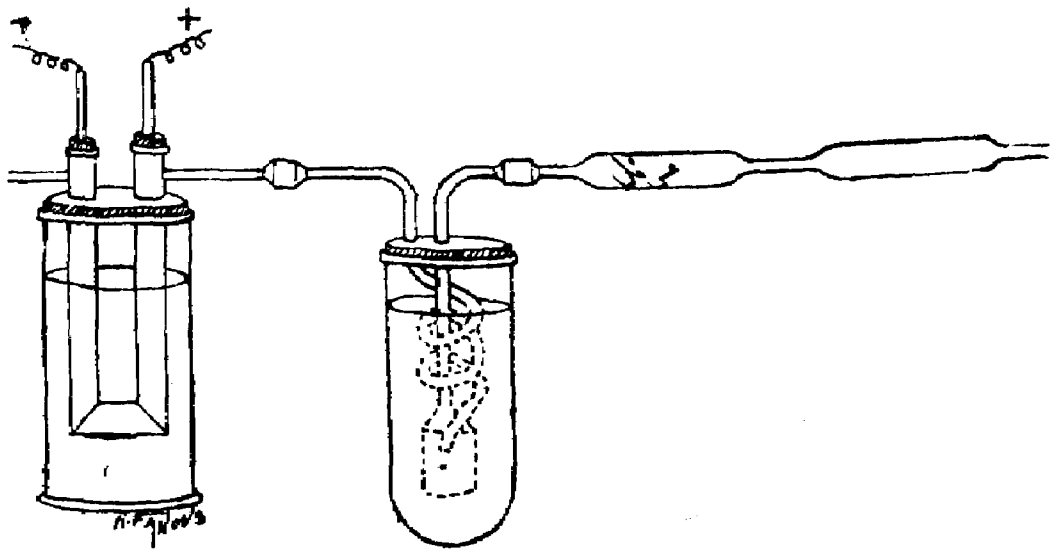
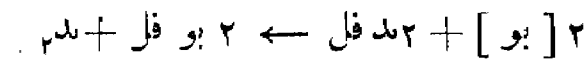
تغمر الأنبوبة في حمام من كلوريد الميثايل (— ٢٣ °) ويمرر التيار الكهربائي فيتصاعد غاز الفلور عند القطب الموجب ويمرر في حلزون من النحاس مبرد في كلوريد الميثايل (أو مزيج مبرد من الأسيتون وثاني أكسيد الكربون الصلب) لفصل ما قد يحمله من حامض الأيدروفلوريك الذي يتكاثف في الحلزون المبرد ثم يمرر الغاز في أنبوتين من النحاس مملوءتين

بفلوريد الصوديوم المنصهر الذى يحجز بقية حامض الأيدروفلوريك فيخرج من الطرف الأخير للجهاز فلور نقي .

وتوضح المعادلة الآتية عملية التحليل الكهربائى :-



ثم يتفاعل البوتاسيوم الذى ينفرد عند القطب السالب مع فلوريد الأيدروجين ويكون فلوريد بوتاسيوم ويتصاعد الأيدروجين :



(شكل ١٦)

والغرض من إذابة فلوريد البوتاسيوم الأيدروجينى فى حامض الأيدروفلوريك هو أن هذا الحامض لا يوصل التيار الكهربائى فيذاب فيه الملح المذكور لجعله موصلا للتيار .

ملاحظة

غاز لونه أصفر مخضر باهت ، ذو رائحة قوية تشبه رائحة حامض تحت الكلوروز (بد اكل) أو فوق أكسيد النتروجين ، يمكن حفظه فى أوانى من

الزجاج لأنه لا يؤثر فيه كثيراً على درجة 100° . كثافته $18,91$ بالنسبة للأيدروجين ، يغلي على درجة 187° ويتجمد على درجة -223° . يكون الفلور أبخرة في الهواء الرطب ويتكون حامض ايدروفلوريك وكية كبرة من الأوزون .

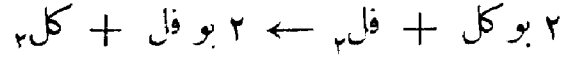
يؤثر الفلور بشدة على معظم العناصر حتى على حرارة منخفضة ، ويظهر أن الأكسجين والنيتروجين (والارجون) هي العناصر الوحيدة التي لا تتفاعل مع الفلور . فيتحد بالايديروجين حتى في الظلام (فرقة) .

ويتحد بالبروم ، واليود ، والكبريت ، والفوسفور ، والزرنيخ مولداً حرارة وضوءاً . والكربون الذي لا يتفاعل مع الكلور حتى بالتسخين الشديد يتحد بسهولة بالفلور على الحرارة الاعتيادية . (يلزم التسخين في حالة استعمال الكربون الجرافيتي) ، ويتحد الفلور أيضاً بالسليكون محدثاً اشتعالاً .

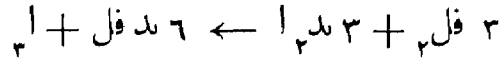
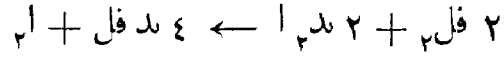
ويكون تفاعل الفلزات مع الفلور أقل شدة منه مع الفلزات ، فإن المعادن القلوية ومعادن الأراضي القلوية هي الوحيدة التي تشتعل عند اتحادها بالفلور على الحرارة الاعتيادية ؛ وأما الفلزات الأخرى فيلزم تسخينها لكي تتفاعل معه فتشتعل . ويتأثر النحاس سطحياً بالفلور إذ أنه يتغطى بطبقة واقية من فلوريد النحاس ، وأما الذهب والبلاتين فلا يؤثر فيهما الفلور إلا بالتسخين الشديد .

يؤثر الفلور بسهولة في معظم المركبات وخصوصاً المحتوية على ايدروجين ، فتشتعل أحماض الايدروكلوريك والايديروبروميك والايديروبيديك الغازية فيه وينفرد اللافلز أو يبقى متحداً بالفلور إذا كانت كميته كافية .

وبمعاملة هاليدات الفلزات بالفلور يحل هذا محل الهالوجينات الأخرى في أملاحها :-



ويحلل الفلور الماء على الدرجة الاعتيادية مكوناً حامض ايدروفلوريك
وأكسيجين أوزونى :-



إذا كان بالماء كلور وعومل بالفلور ، فيتكون حامض تحت الكلوروز.
ولا يؤثر الفلور فى الزجاج تقريباً إذا كان خالياً من حامض الايدروفلوريك.



حامض الأيدروفلوريك

د فل = ٢٠,٠٠٨

تاريخه

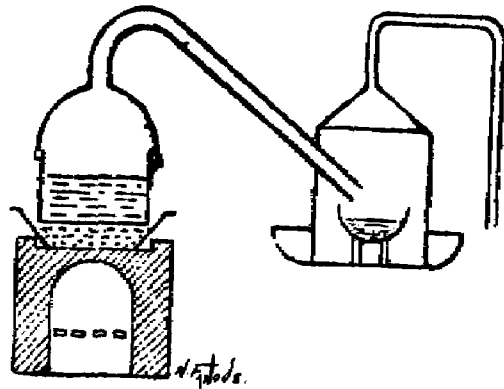
إن خاصة تأثير حامض الأيدروفلوريك في الزجاج كانت معروفة منذ القرن الثامن عشر ، وفحص (شيل - Scheele) غازاً من معاملة الفلوريت fluorite بحامض الكبريتيك سمّاه حامض الفلوريك ، ثم سمي بحامض الأيدروفلوريك عند ما أثبت (أمبير ودبني - Ampère & Davy) أنه خال من الأكسجين وأنه يشبه حامض الأيدروكلوريك .

تحضيره

(١) يحضر حامض الأيدروفلوريك بتقطير مسحوق من فلوريد الكالسيوم مع حامض الكبريتيك (تركيز ٩٠ ٪) في معوجة من الرصاص تسخن على حمام رملي ، وتتصل رقبة المعوجة بوعاء من الرصاص يوجد بداخله بودقة من البلاتين مملوءة بالماء (شكل ١٧) :-

كافل + د٣ ك ب ا ← ك ب ا + ٢ د فل

فيذوب الحامض المتكون في الماء ، وتكون نسبة حامض الأيدروفلوريك



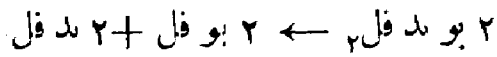
في المحاليل التي تحضر في الصناعة نحو ٢٠ ٪ وتحفظ هذه المحاليل في زجاجات من الجوتابركا gutta percha

(ب) يتكون حامض الأيدروفلوريك من اتحاد

الايدروجين بالفلور في وجود رطوبة

(شكل ١٧)

(ج) يتكون أيضاً بتسخين فلوريد البوتاسيوم الايدروجيني :-



لا يكون حامض الايدروفلوريك المحضر في الصناعة من معاملة الفلوريت بحامض الكبريتيك نقياً ، إذ تكون به شوائب عديدة ، منها :

(أولاً) حامض الايدروفلوروسليسيك (بدر س فل) الناتج من السليكا التي تكون بالفلوريت .

(ثانياً) حامض الايدروكلوريك الناتج من الكلوريدات التي توجد بالفلوريت

(ثالثاً) ثاني اكسيد الكبريت من تأثير حامض الكبريتيك على الرصاص تأثيراً بسيطاً .

(رابعاً) آثار من حامض الكبريتيك

وللحصول على حامض الايدروفلوريك النقي يعامل الحامض الناتج من عملية التحضير بكمية قليلة من كربونات البوتاسيوم ويقطر على درجة ($> ١٢٠^\circ$) للتخلص من حامض الايدروفلوروسليسيك الذي يكون ايدروفلوروسليكات البوتاسيوم ، ثم يوضع حامض الايدروفلوريك الناتج من التقطير والذي يكون محتويًا على الشوائب الأخرى في بودقة من البلاتين مبردة ، وتضاف اليه تدريجياً كمية من كربونات البوتاسيوم الجافة تناسب نصف كمية الحامض ، فيتكون فلوريد البوتاسيوم الايدروجيني (بو د فل) على حالة بلورات دقيقة نقية ، ثم تفصل هذه البلورات وتسخن في معوجة من البلاتين ، ويستقبل حامض الايدروفلوريك الناتج في وعاء من نفس المعدن . وللحصول على حامض الايدروفلوريك الاندريدي تجفف البلورات تماماً وتقطر ، ويستقبل الغاز في وعاء بلاتيني محاط بمزيج مبرد لكي يتكاثف فيه .

مواصفـ

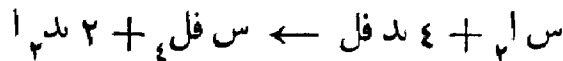
حامض الايدروفلوريك الاندريدي سائل عديم اللون ، متبخر ،

كثافته ٠,٩٨٨ . يغلي على درجة ١٩,٤° ، فيلزم حفظه في مزيج مبرد ، يتجمد على درجة - ٩٢,٣° . يذوب في الماء بتوليد حرارة شديدة ، وتكون محاليله المائية أبخرة كثيفة عند تعريضها للهواء الرطب . ويحتوى الحامض التجارى على نحو ٤٠ ٪ (بد فل) ، وتكون كثافته ١,١٣٠ . ويغلى الحامض الذى يحتوى على ٣٦ ٪ (بد فل) على ١٣٠° وهو يتقطر عند هذه الدرجة بدون تغيير . لا يؤثر حامض الايدروفلوريك الجاف تماما فى اللافلزات والفلزات على الحرارة الاعتيادية ، ماعدا المعادن القلوية . وأما فى وجود الماء ، فانه يؤثر فى معظم العناصر حتى النحاس والفضة والسليكون مكوناً فلوريد وايدروجين :-



ولكنه لا يؤثر فى المعادن النفيسة .

يذيب حامض الايدروفلوريك معظم الأكاسيد مكوناً فلوريدات [ويتحد مع الفلوريدات لتكوين فلوريدات حامضية مثل (بو بد فل)] ومن أهم خواصه أيضاً أنه يؤثر فى السليكا والسليكات :-



ولذا لا يمكن حفظه فى أوعية زجاجية

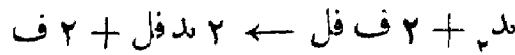
ويؤثر حامض الايدروفلوريك فى المواد العضوية فيتلفها ما عدا شمع السيريزين ceresin wax فانه لا يتأثر حتى بالحامض المركز ، فيحفظ هذا الحامض فى زجاجات مصنوعة من ذلك الشمع ، وأما الحامض المخفف فيحفظ فى زجاجات من الجوتابركا .

وبعتبر حامض الايدروفلوريك ومحلوله من المواد السامة الشديدة . وهو يؤثر بشدة فى الجلد ويحدث حروقا لا تلتئم بسهولة .

تركيب فلوريد الايدروجين ورمزه

قاس (ج . جور - G. Gore) عام ١٨٧٠ حجم الايدروجين اللازم

لتكوين فلوريد الايدروجين عند تسخين الايدروجين مع فلوريد الفضة على 100° ، فوجد أن كل ١٠٠ حجم من الايدروجين تعطى ٢٠٠ حجم تقريباً من فلوريد الايدروجين حسب المعادلة :-



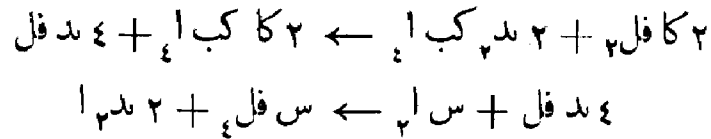
ويتضح من هذا أن رمزه هو (بد فل) على هذه الدرجة .

وكثافة فلوريد الايدروجين البخارية على $26,4^{\circ}$ هي $25,59$ (بد = ١) وتقل الكثافة البخارية كلما ارتفعت درجة الحرارة حتى تصير $10,29$ على 88° ويطابق هذا العدد الرمز (بد فل) . ويتجمع فلوريد الايدروجين على درجات الحرارة المنخفضة . وتأثير فلوريد الايدروجين على درجة تجمد الماء يطابق الرمز (بد فل) ، وهذا هو الرمز المستعمل عادة حيث أنه يتفق مع الحصول على أملاح حامضية مثل (بو بد فل) . ويظهر أن التفسير الأكثر احتمالاً لما ذكر هو أن السائل النقي يحتوى على جزيئات فى درجات تجمع مختلفة إلى (بد فل) على الأقل ، ويحتوى المحلول المركز على جزيئات أغلبها (بد فل) فى حين أن المحاليل المخففة والبخار على درجة أعلى من 88° يتكون معظمه من جزيئات (بد فل) .

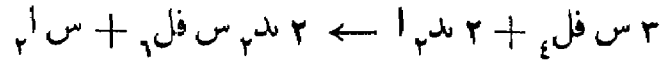
أمموم

تسمى أملاح حامض الايدروفلوريك بالفلوريدات وهى تختلف عن الأملاح الهالوجينية الأخرى فى أنها تكون فلوريدات أيديروجينية (مثل بو بد فل) وأملاحاً مزدوجة [مثل (لو فل) ، ٣ ص فل] وفى أن معظمها قابل للذوبان فى الماء (حتى فلوريد الفضة) . وفلوريدات معادن الأراضى القلوية (مثل فلوريد الكالسيوم) وفلوريدات الرصاص والنحاس عديمة الذوبان فى الماء ، وعلى ذلك لا تكون الفلوريدات الذائبة راسباً مع نترات الفضة ولكنها تكون راسباً مع كلوريد الباريوم .

وبتسخين الفلوريدات مع حامض الكبريتيك والسليكا (س أ) يتصاعد غاز رابع فلوريد السليكون (س فل) :-



وبتعرض الغاز المتصاعد إلى الماء يتكون راسب من السليكا :-



استعمالات

يستعمل جامض الايدروفلوريك خصوصاً للحفر على الزجاج ، فيغطي الزجاج بطلاء من الشمع وزيت التربنتين وينقش عليه الرسم ثم يوضع فوق فوهة وعاء يكون به مخلوط من فلوريد الكالسيوم وحامض الكبريتيك . وينزع بعد ذلك الطلاء الشمعي بالتسخين والتنظيف بزيت التربنتين .

ويستعمل فلوريد الصوديوم كمطهر لمنع تخمر بعض السوائل ، ولحفظ الخشب كما يستعمل فلوريد الحارصين أيضاً .