الباب الثانى عشر

الفلور ومركباته

الفـــلور

فل$_{٢}$ = ٣٨

تاريخه

لاحظ (أمبير - Ampére) التشـــابه الذى يوجد بين الفلوريدات والكلوريدات ، وبين حامضى الأيدروفلوريك والأيدروكلوريك ، وأشار بأن حامض الأيدروفلوريك لابد أن يكون مكوناً من اتحاد الأيدروجين بعنصر مجهول وهو الفلور ، وحاول (ديفى ونوكس - Davy & Knox) وآخرون عزل الفلور بدون نجاح . وفى سنة ١٨٥٠ حلل فريمى فلوريدى الكالسيوم والبوتاسيوم المنصهرين تحليلا 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 فريمى - Fremy's salt) (بوند فل$_{٢}$) فيه ، تحليلا كهربائياً ، فى أنبوبة على شكل (U) مصنوعة من سبيكة من البلاتين والايريديوم واستعمل أقطاباً مصنوعة من السبيكة نفسها ، مع وضع الجهاز فى مزيج مبرد ، فتحصل 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 والأريديوم .

وجوده

يوجد الفلور فى الطبيعة على هيئة فلوريدات : ـ

(ا) الفلوريت fluorite (أو فلورسبار fluorspar) ؛ وهو عبارة عن فلوريد الكالسيوم (كا فل$_{٢}$) ، ويوجد على هيئة بلورات مكعبة أو كجسم مندمج يشبه الرخام .

(ب) الكريوليت cryolite ، وهو فلوريد مزدوج من الألومنيوم والصوديوم (لو فل$_{٣}$ ، ٣ ص فل)

(حـ) الأباتيت apatite [٣ كا$_{٣}$ (فو ا$_{٤}$)$_{٢}$ ، كا فل$_{٢}$] .

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

تحضيره

يحضر الفلور بتحليل محلول من فلوريد البوتاسيوم الأيدروجينى فى حامض الأيدروفلوريك الأندريدى النقى تحليلا كهربائياً . فيستعمل جهاز (شكل ١٦) مكون من أنبوبة من النحاس على شكل (U) يوضع فيه ٦٠ جراماً من (بو بد فل$_{٢}$) مذاباً فى ٢٠٠ سم^{٣} (بد فل) . ويسد طرفا الأنبوبة بسدادات من الفلوريت يمر فيها القطبان المصنوعان من البلاتين الأيريدى .

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

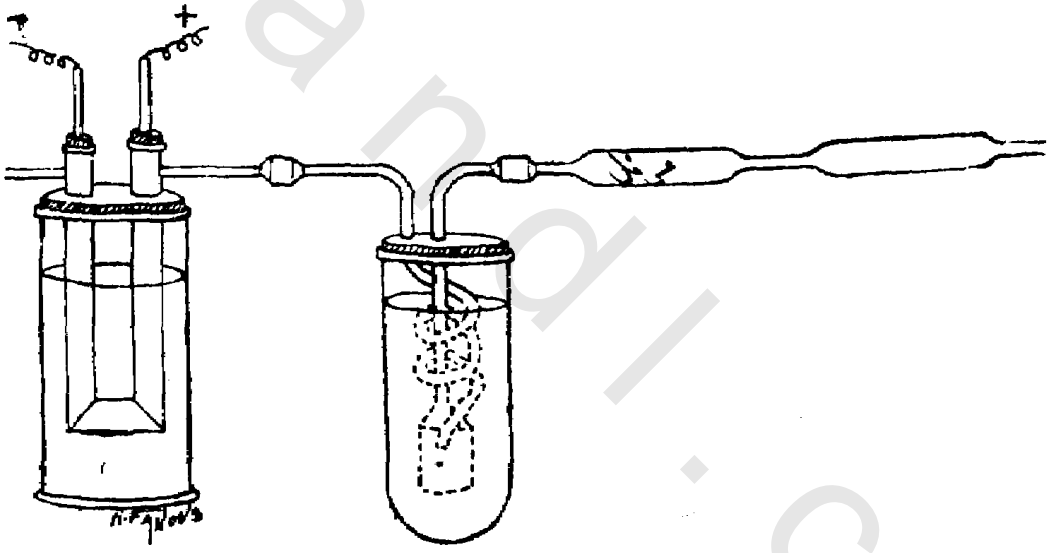
بفلوريد الصوديوم المنصهر الذى يحجز بقيه حامض الأيدروفلوريك فيخرج من الطرف الأخير للجهاز فلور نقى .

وتوضح المعادلة الآتية عملية التحليل الكهربائى :-

٢ بو بد فل$_{٢}$ ← ٢بد فل + ٢ [بو] + فل$_{٢}$

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

٢ [بو] + ٢بد فل ← ٢ بو فل + بد$_{٢}$



(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 .

خواصه

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 ١٠٠° . كثافته ١٨,٩١ بالنسبة للأيدروجين ، يغلى على درجة — ١٨٧° ويتجمد على درجة — ٢٣٣° . يكون الفلور أبخرة فى الهواء الرطب ويتكون حامض ايدروفلوريك وكمية كبيرة من الأوزون .

يؤثر الفلور بشدة على معظم العناصر حتى على حرارة منخفضة ، ويظهر أن الاكسيجين والنتروجين (والارجون) هى العناصر الوحيدة التى لا تتفاعل مع الفلور . فيتحد بالايدروجين حتى فى الظلام (فرقعة) .

ويتحد بالبروم ، واليود ، والكبريت ، والفوسفور ، والزرنيخ مولداً حرارة وضوءاً . والكربون الذى لا يتفاعل مع الكلور حتى بالتسخين الشديد يتحد بسهولة بالفلور على الحرارة الاعتيادية . (يلزم التسخين فى حالة استعمال الكربون الجرافيتى) ، ويتحد الفلور أيضاً بالسليكون محدثا اشتعالا .

ويكون تفاعل الفلزات مع الفلور أقل شدة منه مع الفلزات، فان المعادن القلوية ومعادن الأراضى القلوية هى الوحيدة التى تشتعل عند اتحادها بالفلور على الحرارة الاعتيادية ، وأما الفلزات الأخرى فيلزم تسخينها لكى 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 فى معظم المركبات وخصوصاً المحتوية على ايدروجين، فتشتعل أحماض الايدروكلوريك والايدروبروميك والايدروبوديك الغازية فيه وينفرد اللافلز أو يبقى متحداً بالفلور إذا كانت كميته كافية .

وبمعاملة هاليدات الفلزات بالفلور يحل هذا محل الهالوجينات الاخرى فى أملاحها : ـ

٢ بو كل + فل$_{٢}$ ← ٢ بو فل + كل$_{٢}$

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

٢ فل$_{٢}$ + ٢ يد$_{٢}$ ا ← ٤ يد فل + ا$_{٢}$

٣ فل$_{٢}$ + ٣ يد$_{٢}$ ا ← ٦ يد فل + ا$_{٣}$

إذا كان بالماء كلور وعومل بالفلور ، فيتكون حامض تحت الكلوروز.

ولا يؤثر الفلور فى الزجاج تقريباً إذا كان خالياً من حامض الايدروفلوريك.

obeikandl.com

حامض الأيدروفلوريك

بد فل = ٢٠,٠٠٨

تاريخه

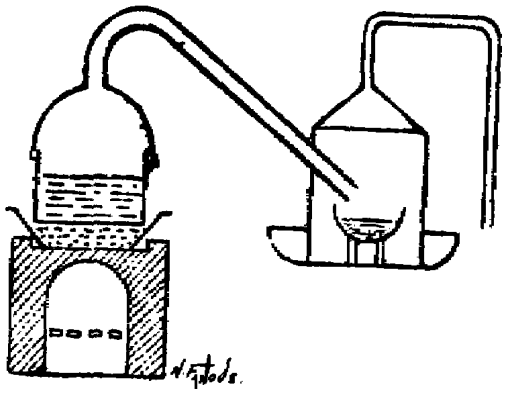
إن خاصة تأثير حامض الأيدروفلويك فى الزجاج كانت معروفه منذ القرن السابع عشر ، وفصل (شيل – Scheele) غازاً من معاملة الفلوريت fluorite بحامض الكبريتيك سماه حامض الفلوريك ، ثم سمى بحامض الأيدروفلوريك عند ما أثبت (أمبير وديفى – Ampére & Davy) أنه خال من الأكسيجين وأنه يشبه حامض الايدروكلوريك .

تحضيره

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

كا فل$_{٢}$ + بد$_{٢}$ كب ا$_{٤}$ ← كا كب ا$_{٤}$ + ٢ بد فل

فيذوب الحامض المتكون فى الماء ، وتكون نسبة حامض الايدروفلوريك فى المحاليل التى تحضر فى الصناعة نحو ٤٠ ٪ وتحفظ هذه المحاليل فى زجاجات من الجوتابركا gutta percha



(شكل ١٧)

(ب) يتكون حامض الأيدروفلوريك من إتحاد الايدروجين بالفلور فى وجود رطوبة

(ج) يتكون أيضاً بتسخين فلوريد البوتاسيوم الايدروجينى : -

$$٢\ بو\ بد\ فل_{٢} \longrightarrow ٢\ بو\ فل + ٢\ بد\ فل$$

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

(أولا) حامض الأيدروفلوروسليسيك (بد$_{٢}$ س فل$_{٦}$) الناتج من السلكا التى تكون بالفلوريت .

(ثانياً) حامض الايدروكلوريك الناتج من الكلوريدات التى توجد بالفلوريت

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

(رابعاً) آثار من حامض الكبريتيك

وللحصول على حامض الأيدروفلوريك النقى يعامل الحامض الناتج من عملية التحضير بكمية قليلة من كربونات البوتاسيوم ويقطر على درجة ($< ١٢٠^{\circ}$) للتخلص من حامض الأيدروفلوروسليسيك الذى يكون أيدروفلوروسليكات البوتاسيوم ، ثم يوضع حامض الايدروفلوريك الناتج من التقطير والذى يكون محتويا على الشوائب الأخرى فى بودقة من البلاتين مبردة ، وتضاف اليه تدريجياً كمية من كربونات البوتاسيوم الجافة تناسب نصف كمية الحامض ، فيتكون فلوريد البوتاسيوم الايدروجينى (بو بد فل$_{٢}$) على حالة بلورات دقيقة نقية ، ثم تفصل هذه البلورات وتسخن فى معوجة من البلاتين ، ويستقبل حامض الايدروفلوريك الناتج فى وعاء من نفس المعدن . وللحصول على حامض الايدروفلوريك الاندريدى تجفف البلورات تماما وتقطر ، ويستقبل الغاز فى وعاء بلاتينى محاط بمزيج مبرد لكى يتكاثف فيه .

خواصه

حامض الايدروفلوريك الاندريدى سائل عديم اللون ، متبخر ،

كثافته ٠,٩٨٨ . يغلى على درجة ١٩,٤° ، فيلزم حفظه فى مزيج مبرد ، يتجمد على درجة — ٩٢,٣° . يذوب فى 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 الأيدروفلوريك 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 : —

$$ح + ٢ بد فل \longrightarrow ح فل_٢ + بد_٢$$

ولكنه لا يؤثر فى المعادن النفيسة .

يذيب حامض الأيدروفلوريك معظم الأكاسيد مكوناً فلويدات [ويتحد مع الفلوريدات لتكوين فلوريدات حامضية مثل (بو بد فل$_٢$)]

ومن أهم خواصه أيضاً أنه يؤثر فى السليكا والسليكات : —

$$س ا_٢ + ٤ بد فل \longrightarrow س فل_٤ + ٢ بد_٢ ا$$

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 .

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

تركيب فلوريد الايدروجين ورمزه

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

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

$$\text{بد}_2 + 2\,\text{ف فل} \longrightarrow 2\,\text{بد فل} + 2\,\text{ف}$$

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

وكثافة فلوريد الايدروجين البخارية على ٢٦,٤° هى ٢٥,٥٩ (بد$_2$ = ١) وتقل الكثافة البخارية كلما ارتفعت درجة الحرارة حتى تصير ١٠,٢٩ على ٨٨° ويطابق هذا العدد الرمز (بد فل) . ويتجمع فلوريد الايدروجين على درجات الحرارة المنخفضة . وتأثير فلوريد الايدروجين على درجة تجمد الماء يطابق الرمز (بد$_2$ فل$_2$) ، وهذا هو الرمز المستعمل عادة حيث أنه يتفق مع الحصول على أملاح حامضية مثل (بو بد فل$_2$) . ويظهر أن التفسير الأكثر احتمالا لما ذكر هو أن السائل النقى يحتوى على جزيئات فى درجات تجمع مختلفة إلى (بد$_3$ فل$_3$) على الاقل ، ويحتوى المحلول المركز على جزيئات أغلبها (بد$_2$ فل$_2$) فى حين أن المحاليل المخففة والبخار على درجة أعلى من ٨٨° يتكون معظمه من جزيئات (بد فل) .

أملاحه

تسمى أملاح حامض الايدروفلوريك بالفلوريدات وهى تختلف عن الأملاح الهالوجينية الأخرى فى أنها تكون فلوريدات أيدروجينية (مثل بو بد فل$_2$) وأملاحا مزدوجة [مثل (لو فل$_2$ ، ٣ ص فل)] وفى أن معظمها قابل للذوبان فى الماء (حتى فلوريد الفضة) . وفلوريدات معادن الأراضى القلوية (مثل فلوريد الكلسيوم) وفلوريدات الرصاص والنحاس عديمة الذوبان فى الماء ، وعلى ذلك لا تكون الفلوريدات الذائبة راسبا مع نترات الفضة ولكنها تكون راسبا مع كلوريد الباريوم .

وبتسخين الفلوريدات مع حامض الكبريتيك والسليكا (س ا$_{٢}$) يتصاعد غاز رابع فلوريد السليكون (س فل$_{٤}$) : —

$$٢ \text{ كا فل}_{٢} + ٢ \text{ بد}_{٢} \text{ كب ا}_{٤} \longrightarrow ٢ \text{ كا كب ا}_{٤} + ٤ \text{ بد فل}$$

$$٤ \text{ بد فل} + \text{س ا}_{٢} \longrightarrow \text{س فل}_{٤} + ٢ \text{ بد}_{٢} \text{ ا}$$

وبتعريض الغاز المتصاعد إلى الماء يتكون راسب من السليكا : —

$$٣ \text{ س فل}_{٤} + ٢ \text{ بد}_{٢} \text{ ا} \longrightarrow ٢ \text{ بد}_{٢} \text{ س فل}_{٦} + \text{س ا}_{٢}$$

استعمالاته

يستعمل حامض الأيدروفلوريك خصوصاً للحفر على الزجاج ، فيغطى 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 الشمعى بالتسخين والتنظيف بزيت التربنتين .

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