

جامعة البعث
كلية العلوم
قسم الكيمياء
الجمعية
الكيميائية السورية

الفلور

إعداد الكيميائي

محمد الرحمن مصطفى

بإشراف الأستاذ

طارق إسماعيل كاخيا

الفلور

تعريف بالفلور:

يعد الفلور من العناصر الهامة لاستخداماته الصناعية و يوجد ضمن مركبات و لا يوجد حرا في الطبيعة و ذلك بسبب فعاليته الكبيرة لذلك فشلت محاولات كثيرة لتحضيره و استطاع تحضيره لأول مرة الكيميائي مواسان 1880



و الشيء المحير فيه هو أنه بالرغم من فعاليته الكبيرة فإن الكثير من مركباته خاملة كيميائيا , و يوجد الفلور في الطبيعة بشكل واسع و يشكل % 2 من القشرة الأرضية , و قد قدرت كميته بأنها تقارن بكمية الكربون و الأزوت و الكلور فهو يوجد في كل الصخور و المياه المعدنية و البخار الذي ينبعث من القشرة الأرضية و يوجد في العظام و الأسنان و الدم و الحليب و النباتات و نجده في دماغ الإنسان الذي يحوي على 3 ملغ من الفلور و يعتبر أن للفلور علاقة بدهاء الإنسان .

و من أهم مركباته :

الفلوريت : CaF_2

الكريوليت : Na_3AlF_6

الفلور أباتيت : $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(FCI)_2$

الخواص الفيزيائية :

الرمز : F

السلسلة : هالوجين

المجموعة : السابعة

في الشروط الطبيعية : يكون بشكل غاز مخضر أصفر .

العدد الذري : 9

الكتلة الذرية : 18 . 9984

درجة الغليان : $188 . 05 \text{ C}^\circ$ أو $306 . 49 \text{ F}^\circ$ -

درجة الانصهار : $219 . 63 \text{ C}^\circ$ أو $306 . 62 \text{ F}^\circ$ -

الكثافة : $1 . 696 \text{ gr / cma}^3$

حرارة الانشطار : $0 . 2552 \text{ Kj / mol}$

نصف القطر الأيوني : 1.33

المدار المائي : P^5

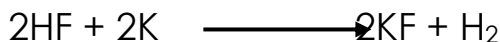
المكافئ الكهركيماوي : $0 . 70883 \text{ hr / g}$ أمبير

استحضار الفلور :

الفلور ذو فعالية شديدة و لا يوجد حرا بل في مركبات وبسبب هذه الفعالية الكيميائية الكبيرة لا يمكن استحصاله من المحاليل أو أكسدة مركباته بالمؤكسدات المألوفة و إنما ينحصر تحضيره من الأوساط اللامائية و بالتحليل الكهربائي و لهذا يستعمل عادة المزيج (Hf - KF) اللامائي و أجرى هذه العملية أول مرة الكيميائي مواسان 1880 و أجرى العملية في جهاز مكون من أنبوب على شكل حرف U من البلاتين مجهز بأقطاب بلاتينية معزولة عن الأنبوب البلاتيني بواسطة سدادة من الفلورين CaF_2 :



و البوتاسيوم الناتج يتفاعل مع HF ليعطي :



و قد غمس مواسان الجهاز كله في كلور الميثيل ($32\text{C}^\circ -$) أو بمزيج من غاز الكربون الثلجي و الأستيتون ($20\text{C}^\circ -$) علما أن حمض فلور الماء يغلي بالدرجة ($19.5 \text{ C}^\circ -$) إلا أن مواسان استخدم فيما بعد جهاز من النحاس له قطبان من البلاتين و بهذه الطريقة إنطلق الفلور المستحضر على القطب الموجب و الهيدروجين على المهبط و هذه الطريقة سمحت لمواسان فيما بعد تحقيق ما يسمى بكيمياء الفلور .

و استمر الأمريكيين على استخدام مزيج من (3HF - KF) و هو مركب ملحي ينصهر بدرجات منخفضة نسبيا فأصبح التحليل الكهربائي يجري بدرجة تتراوح بين C° (70 - 100) , و في هذه الدرجة أصبح تأثر القطب الموجب مهما تقريبا لذلك عمدوا إلى جعل القطبين الموجب و السالب من معدن النيكل والأنبوب من النحاس , فالفلور يهاجم مبدئيا النحاس ليعطي طبقة من فلور النحاس التي تقي المعدن من التأثر بالفلور.

الخواص الكيميائية :

البنية الإلكترونية للفلور : $F : 1S^2 2S^2 2P^5$

يحتوي على إلكترون فردي وحيد و هذا وجه الشبه بينه و بين الهيدروجين و الاختلاف بينهما في عدد الالكترونات و عدد المدارات .

يشكل جزيئة F_2 ثنائية الذرة بصورة مشابهة للهيدروجين حيث توافق الشكل

الالكتروني التالي :

$$: KK(\sigma_S)^2(\sigma_S)^2(\sigma_{PX})^2(\Pi_{YZ})^4(\Pi_{YZ})^4$$

و رتبة الرابطة هي الواحد و ذلك لوجود الالكترونات على المدارات الرابطة زيادة

على الالكترونات في المدارات المعاكسة للربط

رتبة الرابطة = $0.5 \times$ (عدد الالكترونات المدارات الرابطة - عدد

الالكترونات المدارات المعاكسة للربط)

يوجد الفلور في الطبيعة بشكل نظير واحد فقط هو : F^{19} , أما بالنسبة

لنظائره الاصطناعية فقد استحصلت و لكنها قليلة الثبات حيث استحصلت النظائر

ذات الأعداد الكتلية من 16 و حتى 21 .

- يعتبر الفلور من اشد العناصر كهر سلبية و يأخذ رقم الأكسدة (-1) و

تعود فعاليته على أن جزيئته ذات طاقة تفكيك منخفضة و إلفته الالكترونية كبيرة إلى

جانب هذا تتميز الرابطة الكيميائية في معظم مركبات الفلور بالثبات الكبير .

- يؤثر غاز الفلور على كل المعادن فبعضها يشتعل من تلقاء نفسه كالمعادن

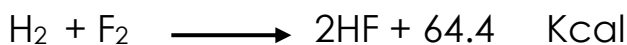
القلوية أو الترابية و بعضها يحتاج على تسخين كثير ليبدأ بالتفاعل مثل المغنيزيوم و

الألمنيوم و النيكل و الفضة .

دراسة بعض تفاعلات الفلور الكيميائية :

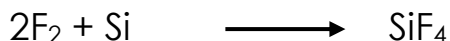
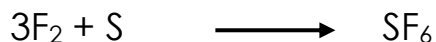
1 - إتحاده بأشباه المعادن :

* يتحد بالهيدروجين بعنف شديد محدثا انفجارا حتى في الظلام و درجات حرارة منخفضة :



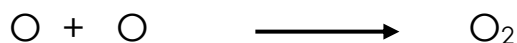
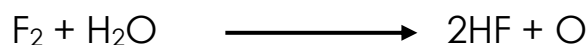
أما الهيدروجين السائل فيتحد مع الفلور الصلب حتى في الدرجة - 225

* و يتحد مع الكبريت و السيليكون و البيزموت :



2 - مع الماء :

يتحد الفلور مع الماء دون عنف مشكلا حمض فلور الماء و مطلقا الأوكسجين :

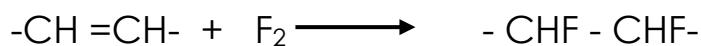


3- تشتعل المركبات العضوية الهيدروجينية مع الفلور و نحصل بذلك على

فلور الكربون و حمض HF :



مثال :



4- يتفاعل مع الهالوجينات و مركبات الهالوجين :

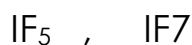
يتفاعل الفلور مع الكلور بالحرارة و مع البروم بالبرودة و نحصل على

المركبات الهالوجينية : BrF_3 , BrF_5 , ClF , ClF_3

و هذه الفلوريدات تكون فعالة اكثر من الفلور نفسه فهي تعطي لأقل تماس مع

المركبات العضوية إتحاد عنيف و منفجر

أما اليود فيعطي مع الفلور :

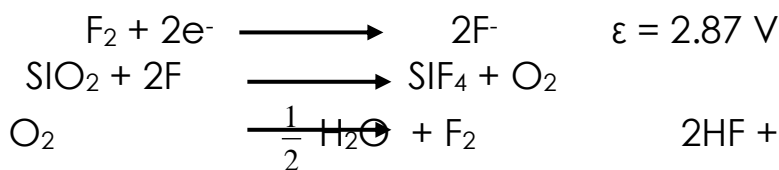


أما المركبات الهالوجينية مثل : PCl_5 , PCl_3 فتنحول بالفلور إلى
فلوريدات : PF_5 , PF_3
5- تفاعله مع المعادن :

يؤثر في المعادن بالدرجات العادية من الحرارة فالكثير منها يحترق فيه , مثل
المعادن القلوية و المعادن القلوية الترابية و بعضها يشكل فلوريدات تقي المعدن من
استمرارا لتفاعل مثل النحاس و الألمنيوم و الكروم و النيكل و الفضة أما بين
الدرجة $^{\circ}C$ (600-700) فإنه يتفاعل و زمرة البلاتين و فوق الدرجة $^{\circ}C$ 700
يتفاعل مع جميع المعادن .

6 - يعتبر جسم مؤكسد قوي :

فهو من أقوى المؤكسدات , حيث يتفاعل مع الزجاج و الماء كآلاتي :



7 - يتفاعل مع الكربون :

الفلور هو العنصر الوحيد بين الهالوجينات الذي يتفاعل مع الكربون و ذلك كما

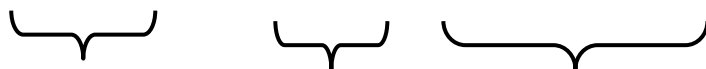
يلي :



دراسة بعض مركبات الفلور :

تتغير خواص الفلوريدات حسب قانونية تغير طبيعة العناصر و بحسب الأدوار

و المجموعات و فق ما يلي :



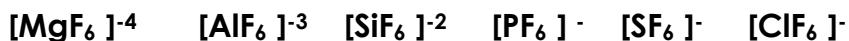
مذبذب

حمض

الطبيعة الكيميائية للفلور

أساس

الشوارد المتعددة :



تقسم الفلوريدات إلى ثلاثة أنواع : شاردية و مشتركة و شاردية مشتركة .

- الشاردية : توجد بشكل مركبات بلورية ذات درجات انصهار عالية وفيها يكون

التساند لشاردة الفلوريد مساويا ستة مثل NaF أو أربعة مثل CaF₂ .

- المشتركة : تكون بشكل غاز أو سائل .

- الشاردية المشتركة : هي المركبات الفاصلة بين الشاردية و المشتركة و غالبا ما

تكون متطايرة .

• إن أكثر الفلوريدات البلورية غير قابلة للإحلال في الماء كما في فلوريدات

العناصر القلوية الترابية فيما عدا فلوريد البيريليوم الذواب و ذلك بسبب ارتفاع طاقة

الشبكة البلورية

• تتحل فلوريدات المعادن القلوية و كذلك الفلوريدات AgF , Hg₂F , SnF₂ و

فلوريدات أخرى في الماء بصورة جيدة .

* تكون بنية جميع الفلوريدات تقريبا إما بنية الفلوريت CaF₂ أو الروتيل TiO₂

ففي بنية الفلوريت مثلا تشكل Ca⁺⁺ مكعب متمركز الوجوه و تحتل الشرسبات F⁻

جميع المراكز الرباعية الوجوه التي تؤلفها Ca⁺⁺ و هكذا يكون العدد التساندي

لشوارد الفلوريد هو 4 في نظام رباعي الوجوه و يكون العدد التساندي لشوارد

Ca⁺⁺ هو 8 في النظام المكعب .

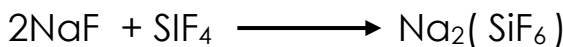
* و بسبب التقارب في أنصاف الأقطار الشاردية بين الفلور (1 Å) و الأوكسجين

(1.23 Å) تكون الفلوريدات والأكاسيد شاردية وله صيغ و بنيات بلوريه

متشابهة مثل : CaO , NaF

*تعتبر الفلوريدات الشاردية بحسب الطبيعة الكيميائية مركبات اما الفلوريدات

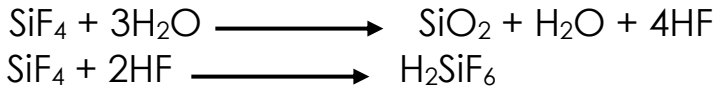
المشتركة فتكون مركبات حمضية وفق التفاعل التالي :



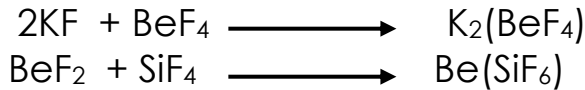
يدخل الفلوريد الشاردي NaF بشكل مانح أما الفلوريد المشترك SF₄ يدخل

بشكل أخذ للزوج الالكتروني الذي تحمله شاردة الفلوريد .

تعطي الفلوريدات القلوية عند تحللها بالماء مشكلة وسيطا قلويا و ذلك نتيجة للحلمة الجزئية اما الفلوريدات الحمضية فتعطي وسطا حمضيا كما في المثال التالي :



* أما بالنسبة للفلوريدات المذبذبة فتتفاعل من حيث هي حموض و أسس كما في المثال التالي :

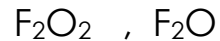


* إن الفلوريدات المعقدة كثيرة لحد ما حيث إن عدد التساند للذرة المركزية التي تشكل المعقدات الفلورية تختلف حسب الدور ,مثلا لعناصر الدور الثاني يساوي اربعة اما بالنسبة لعناصر بقية الأدوار يكون عدد تساندها مساويا ستة .

كذلك تصادف بعض الفلوريدات المعقدة التي يكون عدد التساند فيها للشاردة المعقدة مساويا 9 , 8 , 7 وفق الأمثلة الموضحة كما يلي :

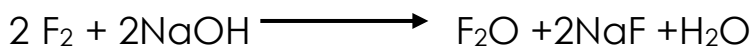


و من المركبات الفلورية أيضا SeF_6 و TeF_6 و هما غازان لالون لهما تتألف بنيتهما من جزيئات ثمانية الوجوه و خلافا عن SF_6 و SeF_6 يتفاعل سداسي فلوريد التيليريوم بسهولة مع الماء بحيث يوافق عدم الاشباعية التساندية للتيليريوم أي أن هكسا فلوريد التيليريوم يتفاعل بحيث يصبح عدد تسانده أكثر من 6 و لهذه الأسباب يعطي TeF_6 ثماني فلور و تيليرومات (VI) مثلا : $[\text{TeF}_8]$ و Cr_2 يشكل التيليريوم المركب Te_2F_{10} المماثل لـ S_2F_{10} و هو سائل درجة انصهاره 34°C - و درجة غليانه 53°C . و من مركباته (أكاسيده) :



(-1) أكسيد ثنائي فلور الأوكسجين F_2O :

يتم تحضير هذا الأوكسيد بتمرير غاز الفلور في محلول مركز من ماءات الصوديوم كما يلي :



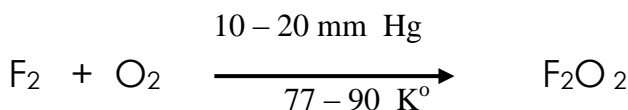
تبلغ حصيله هذا التفاعل حوالي % 80 من القيمة النظرية لثاني فلور الأوكسجين لأن جزءا منه يتفاعل مع شوارد الهيدروكسيد :



وثاني فلور الأوكسجين غاز عديم اللون فإنه ينصهر في الدرجة 223.8°C - و يغلي في الدرجة 144.8°C - و كثافته 2.421 g / Lit محلوله المائي مؤكسد قوي لكنه غير حمضي الوظيفة غير متفجر



يتم تحضيره من تفاعل الفلور مع الأوكسجين كما يلي :



يتم التفاعل بين الغازات في جو مخلخل و ناقل للتيار الكهربائي بحيث تبلغ كثافة التيار الكهربائي 0.1 Amp. Cm^{-2} و يتم التبريد بالازوت السائل . إن F_2O_2 في الطور الغازي مادة بنية فاتحة اللون ، و في الطور السائل حمراء قرمزية ، و في الطور الصلب برتقالية اللون .

ينصهر في الدرجة 145°C - و ينكسر في الدرجة 50°C - تبعا لتفاعل ناشر للطاقة قليلا مؤكسد و مفلور قوي و يعطي :

- مع الكلور المركبات التالية : ClF , ClF_3

- ومع الكبريت SF_6

استعمالات الفلور :

1- يستعمل الفلور لفصل النظائر المشعة لليورانيوم والعناصر المشعة .

2 - في العديد من الصناعات الكيميائية .

دوره في مقاومة تسوس الأسنان :

• آلية عمله :

- يندمج الفلور مع تركيبة الطبقة الخارجية للسن " الميناء " مما يزيد من صلابتها و بالتالي من مقاومتها للتسوس .

* كيف يمكن تأمين الفلور :

- فلورة مياه الشرب : حيث تقوم بعض الدول باضافة الفلور إلى مياه الشرب بنسب محدودة مما يساعد على خفض الإصابة بالتسوس بنسبة % (50-60) .
- استخدام معاجين الأسنان و محاليل المضمضة الحاوية على الفلور .

حمض فلور الماء

لقد عرفه العالم شيلي و درسه سنة 1772 لأهميته في التأثير على الزجاج " حفر الزجاج " أما أمبير و بعده دافي قالاً بأنه يتكون من هيدروجين و فلور سيما و أنه كان يعتقد أن جميع الحموض تحوي أوكسجين و لقد حضر الحمض اللامائي أول مرة عام 1856 .

الخواص : (الفيزيائية - أشكاله التجارية - أخطاره)

* سائل سام يتجمد بالدرجة $102^{\circ}C$ - و يغلي بالدرجة $19.5^{\circ}C$ تكون صيغته بالدرجة $35^{\circ}C$ هي $(HF)_2$ أما بخاره فيعد متعدد لـ HF أي : 5 (HF) " متعدد حمض فلور الهيدروجين " أما المسافة بين ذرة الفلور و الهيدروجين فهي تساوي $2.55A^{\circ}$ و هذا يعود إلى الرابطة الهيدروجينية الحاصلة بين ذرة الفلور الكهربية القوية و ذرة الهيدروجين في جزيئة أخرى و يمتاز حمض فلور الماء وهذا عائد إلى تمسك الفلور بذرة الهيدروجين المكونة للحمض بتحلله كهربائياً و يعطي الأوزون على القطب الموجب .

- و هذا الحمض سائل شديد التطاير تبلغ نقطة غليانه $19.5^{\circ}C$ لذلك فهو سائل في درجة حرارة المخبر يؤثر في الزجاج لذا يحفظ في أوان نحاسية أو حديدية و الصناعة تقدمه على شكل اسطوانات من الحديد .

- إن فلور الهيدروجين محرق فإصابة غاز HF للنسج تؤدي إلى تلفها الفوري أما محلوله فينتلف مباشرة الجلد و اللحم و يعود هذا لقدرته الكبيرة على نزع الماء و إضافة إلى ذلك فإن شوارد F^- ترسب الكالسيوم في الأوساط الحيوية لذلك فإن استخدامه بالحالة الغازية أو السائلة خطير جدا حتى إن نقطة منه إذا سقطت على قطعة من الخشب تعطي بقعة متفحمة سوداء . يكون HF على شكل سائل تركيزه

% (60 – 40) و يعبأ باسطوانات من البولي ايتيلين و بالرغم من أن تركيز هذه المحاليل قليل إلا أنه يجب أخذ الحيطة و الحذر عند الاستخدام .

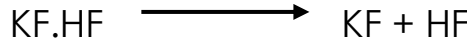
تحضير فلور الهيدروجين :

يحضر فلور الهيدروجين صناعيا من إزاحة حمض الكبريت له من مركباته كالفلوريت CaF_2 و يكون التفاعل بطيئا بالبرودة و يسرع بالتسخين :



و ينطلق الحمض على شكل غاز حيث يتكاثف على شكل سائل بالتبريد داخل جهاز من الفونت المبطن بالرصاص او خليطة معدنية , يرافق الفلور غالبا السيليس لذلك يكون الحمض مشوبا بحمض السيليس H_2SiF_6 تحضر محاليل هذا الحمض من استقبال الحمض داخل الماء .

أما حمض فلور الماء اللامائي النقي فيحضر وفق طريقة فريمي و تعتمد هذه الطريقة على التفكيك الحراري للفلورهدرات $KF.HF$ الجاف في أنبوب من النحاس :



إن الحمض اللامائي يؤثر في جميع المواد البلاستيكية لذا يحفظ في قوارير معدنية أو من التفلون أو الفلوريتان . أما الحمض المشوب فإنه يقطر تقطيرا مجزئا في وعاء من النحاس او الفولاذ .

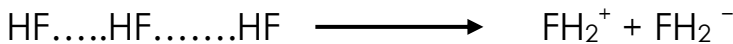
خواص غاز فلور الهيدروجين الكيميائية :

● يكون تشرده كسائل ضعيف جدا :

يحصل هذا التشرد بواسطة انتقال البروتون من إحدى الجزيئات إلى الأخرى حيث يوافق هذا تحول الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات إلى رابطة هيدروجينية بين الذرات و بدورها تتحول على رابطة مشتركة فخلال هذا التفاعل تتشكل الشاردة الملحية FH^+ و الشاردة فلورهدروكينات HF_2^- كما يلي :



أو كما يلي :



● يؤثر غاز فلور الهيدروجين في المعادن القلوية و القلوية الترابية :

كالتحاس و الرصاص و الصوديوم و ذلك بالدرجة العادية من الحرارة أما

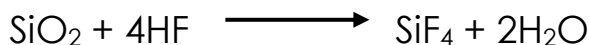
المحلول المائي فيؤثر في أغلب المعادن معطيا فلور المعدن و الهيدروجين :



- إن الصفة المميزة لغاز فلور الهيدروجين هي تفاعله مع السيليس و

السيليكات و تشكيل فلوريد السيليسيوم الغازي SiF_4 و هذا ما يجعل حفظه داخل

الزجاج أمرا غير ممكن :



- أما إذا كان غاز فلور الهيدروجين على شكل محلول حمضي فإنه يعطي

حمض السيليس :



تستخدم هذه الخاصة في الحفر على الزجاج حيث أن الغاز الذي يؤثر في

الزجاج يعطي خدشا اسود أما محلول هذا الغاز المائي فيعطي خدشا شفافا .

● يؤثر في أملاح الهالوجينات الأخرى :

عند إمرار غاز فلور الهيدروجين فوق أملاح الهالوجينات الأخرى فإن غاز فلور

الهيدروجين يطرد غاز الهالوجينات الأخرى و يحل محلها في أملاحها :



● يستخدم كمحل للمواد العضوية و اللا عضوية :

يعطي مع المواد العضوية محاليل ناقلة للتيار :



لذلك يستخدم كوسط لتفاعلات عدة مثل تفاعلات إضافة الكبريت أو زمرة النترو

إلى المركبات العضوية كما أنه يستخدم كوسيط في الصناعات الكيماوية .

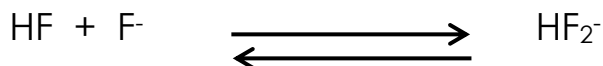
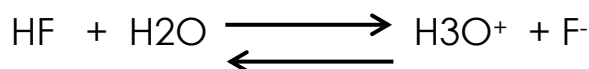
● يعتبر HF جسما محلاً :

يشرد المركبات المحلولة فيه بصورة قوية كما في المثال التالي :

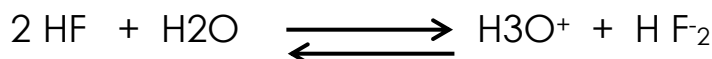


● ينحل فلوريد الهيدروجين في الماء :

خلال هذا التفاعل تنتشر جزيئة HF لتتشكل شوارد F^- و H_3O^+ و يستمر التفاعل لـ F^- مع HF حيث تتشكل الشاردة HF_2^- كما يلي :

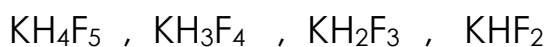


و بالجمع :



● عند تعديل محلول حمض فلوريد الهيدروجين HF لا يتشكل فلوريدات

و إنما تتشكل مركبات فلوروهيدروكينات ذات النماذج التالية :



استعمالات HF " حمض فلور الماء " :

- 1- يستخدم محلول هذا الحمض في الكتابة على الزجاج .
- 2- يستخدم في توسيع ثقوب الصخور البترولية السيليسية .
- 3- يشكل هذا الحمض المادة الأولية للمشتقات العضوية و المركبات المعدنية و الصناعية .
- 4- يدخل كوسيط في عمليات الأكللة للبترول كنازع للماء أثناء عمليات السلفنة والنترجة
- 5- ينقل بواسطة أوعية مطلية بالبرافينات .