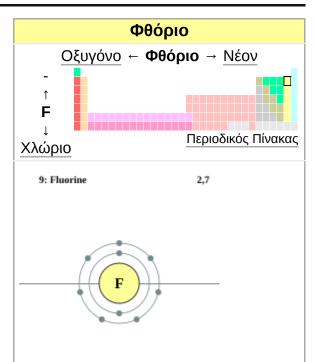


Φθόριο

Το φθόριο (λατινικά: fluorum, αγγλικά: fluorine) είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 9 και χημικό σύμβολο **F**. Το φθόριο είναι εξαιρετικά δραστικό και δηλητηριώδες χημικό στοιχείο. Το χημικά καθαρό φθόριο, στις «κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος», δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, είναι ανοιχτοκίτρινο διατομικό αέριο. Είναι το ελαφρύτερο από τα αλογόνα και το πιο ηλεκτραρνητικό από όλα τα χημικά στοιχεία. Το φθόριο είναι το 24° σε αφθονία χημικό στοιχείο στο γνωστό σύμπαν και το 13° σε αφθονία στο φλοιό της Γης. Έχει πλούσια χημεία, σχηματίζοντας χημικές ενώσεις σχεδόν με όλα τα άλλα χημικά στοιχεία, ακόμη και με κάποια από τα ευγενή αέρια.

Ο φθορίτης (φθοριούχο ασβέστιο, CaF₂), που είναι η κύρια ορυκτή πηγή του φθορίου, περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1529. Εκείνη την εποχή το λατινικό ρήμα fluo, που στα ελληνικά σημαίνει «ρέω», συσχετίστηκε με φθοριούχα πετρώματα, γιατί όταν τα πρόσθεταν σε ορυκτά μετάλλων χαμήλωνε τις θερμοκρασίες τήξης τους, κατά τη διάρκεια σύντηξης. Για πρώτη φορά προτάθηκε ότι είναι χημικό στοιχείο το 1811, αλλά αποδείχθηκε δύσκολη και (ιδιαίτερα) επικίνδυνη η προσπάθεια να διαχωριστεί από τις ενώσεις του. Αρκετοί από τους πρώτους πειραματιστές που το επιχείρησαν σκοτώθηκαν ή κάηκαν άσχημα κατά τις απόπειρές τους να το διαχωρίσουν. Το 1886, όμως, ο γάλλος χημικός Ανρί Μουασάν (Henri Moissan) πέτυχε να απομονώσει στοιχειακό φθόριο, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόλυση σε χαμηλή θερμοκρασία, μια διεργασία που χρησιμοποιείται ακόμη από τη σύγχρονη βιομηχανική παραγωγή του φθορίου. Η κυριότερη βιομηχανική εφαρμογή του στοιχειακού φθορίου είναι ο εμπλουτισμός του ουρανίου, ο οποίος άρχισε να εφαρμόζεται από το Πρόγραμμα Μανχάταν, κατά τη διάρκεια του Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου.

Εξαιτίας του υψηλού κόστους διαχωρισμού του καθαρού χημικού στοιχείου από τις ενώσεις του, σχεδόν σε όλες τις εμπορικές εφαρμογές του το φθόριο παραμένει σε μορφή κάποιας ένωσής του, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Περίπου το μισό από την ποσότητα



Υγρό φθόριο υπό κρυογονικές συνθήκες



Αέριο φθόριο

Ιστορία	
Ταυτότητα του στοιχείου	
Όνομα, σύμβολο	Φθόριο (F)
Ατομικός αριθμός (Z)	9
Κατηγορία	αμέταλλα
ομάδα, περίοδος, τομέας	17 ,2, p
Σχετική ατομική μάζα (Α _r)	18.9984032
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	1s ² 2s ² 2p ⁵
Ατομικές ιδιότητες	

φθορίτη που εξορύσσεται χρησιμοποιείται χαλυβουργία. Το άλλο μισό μετατρέπεται σε υδροφθόριο, ένα επικίνδυνο οξύ, που είναι πρόδρομη ένωση για πολλά φθοριούχα χημικά προϊόντα. Η κύρια χρήση του υδροφθορίου είναι στη σύνθεση διαφόρων φθοριούχων οργανικών ενώσεων και στην παραγωγή κρυολίτη, ενός ανόργανου υλικού νευραλγικής σημασίας για την παραγωγή του αλουμινίου. Οι οργανικές ενώσεις του φθορίου έχουν πολύ υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα. Οι εμπορικά σπουδαιότερες από τις οργανικές ενώσεις του φθορίου είναι διάφορα φθοριούχα ψυκτικά αέρια, και με τη μορφή του τεφλόν, η ηλεκτρική μόνωση και τα μαγειρικά σκεύη. Αρκετά σύγχρονα φαρμακευτικά, όπως η ατορβαστατίνη (Lipitor) και η φθορεξετίνη (*Prozac*), περιέχουν φθόριο. Τα φθοριούχα ανιόντα, όταν εφαρμόζονται απευθείας στα δόντια, μειώνουν τη φθορά τους. Για το λόγο χρησιμοποιούνται σε οδοντόκρεμες και στη φθορίωση του πόσιμου νερού. Η μεγαλύτερη σύγχρονη χρήση του στοιχειακού φθορίου είναι ο εμπλουτισμός ουρανίου, που ξεκίνησε κατά τη διάρκεια του Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου

88 pm	
72 pm	
3,98 (κλίμακα Pauling)	
-1	
1.681 kJ/mole (F \rightarrow F ⁺ + e ⁻) 3.374,2 kJ/mole (F ⁺ \rightarrow F ²⁺ + e ⁻) 6.050,4 kJ/mole (F ²⁺ \rightarrow F ³⁺ + e ⁻)	
Φυσικά χαρακτηριστικά	
-219,62 °C (53,54 K)	
-188,12 °C (85,04 K)	
-129,03 °C (144,13 K), 5,172 MPa	
1,7 kg/m³ (0 °C, 1 atm)	
6,62 kJ/mole	

και πιο συγκεκριμένα με το Πρόγραμμα Μανχάταν. Οι παγκόσμιες πωλήσεις φθοριούχων χημικών προϊόντων εκτιμούνται σε πάνω από 15 δισεκατομμύρια δολάρια (ΗΠΑ) ετησίως.

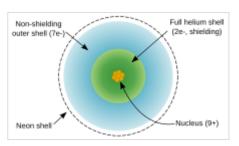
Οι φθοράνθρακες είναι γενικά αέρια του θερμοκηπίου με δυναμικά παγκόσμιας θέρμανσης 100 ως 20.000 φορές μεγαλύτερα από το αντίστοιχο του διοξειδίου του άνθρακα (CO2). Ειδικά το εξαφθοριούχο θείο (SF6), ένα μονωτικό αέριο που χρησιμοποιήθηκε σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, έχει δυναμικό παγκόσμιας θέρμανσης, περίπου 20.000 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, οι φθοριούχες οργανικές ενώσεις αντέχουν πολύ στο περιβάλλον, εξαιτίας της μεγάλης ισχύος του δεσμού άνθρακα - φθορίου. Το δυναμικό επίδρασης στην υγεία των περισσοτέρων επίμονων αυτών ενώσεων είναι ακαθόριστο. Ενώ μερικά φυτά και βακτήρια συνθέτουν φθοριούχες οργανικές ενώσεις ως αμυντικά δηλητήρια εναντίον των φυτοφάγων, το φθόριο δεν έχει μεταβολικό ρόλο στα θηλαστικά.

Είναι το πιο δραστικό από όλα τα στοιχεία. Για παράδειγμα, οξειδώνει ταχύτατα τους υδρογονάνθρακες σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ (συγκριτικά) το οξυγόνο χρειάζεται και κάποιο σπινθήρα για να αρχίσει την καύση. Γι' αυτό το στοιχειακό φθόριο είναι πάρα πολύ επικίνδυνο, πολύ περισσότερο από τα άλλα αλογόνα, ακόμη και από το χλώριο, που χρησιμοποιήθηκε ως χημικό όπλο κατά τον Α΄ Παγκόσμιο Πόλεμο.

Χαρακτηριστικά

Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση

Τα άτομα του φθορίου έχουν εννέα ηλεκτρόνια, δηλαδή ένα μόνο λιγότερο από το ευγενές αέριο $\underline{v\acute{e}o}$ (Ne), και η ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση είναι $1s^22s^22p^5$, δηλαδή τα δύο ηλεκτρόνια βρίσκονται στην εσωτερική του στοιβάδα και τα υπόλοιπα επτά (7) στην εξωτερική, οπότε του χρειάζεται ένα μόνο για να αποκτήσει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ευγενούς αερίου. Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι αναποτελεσματικά στην κάλυψη του ατομικού πυρήνα, με αποτέλεσμα υψηλό αποτελεσματικό πυρηνικό φορτίο 9 - 2 = 7. Αυτό το φαινόμενο επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες του ατόμου του φθορίου [1].



Απλοποιημένη ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του φθορίου.

Η ενέργεια πρώτου ιονισμού του φθορίου είναι η τρίτη υψηλότερη ανάμεσα στα χημικά στοιχεία, μετά από τις αντίστοιχες του <u>ηλίου</u> (He) και του νέου (Ne)[2], γεγονός που δυσκολεύει την αφαίρεση ηλεκτρονίων από ουδέτερα άτομα φθορίου. Έχει επίσης υψηλή ηλεκτρονιακή συγγένεια, καθώς έχει τη δεύτερη αντίστοιχη, μετά από μόνο το <u>χλώριο</u> (Cl)[3], γι' αυτό και τείνει να προσλάβει ένα ηλεκτρόνιο και να σχηματίσει <u>ανιόν</u> (F), που είναι ισοηλεκτρονιακό με το ευγενές αέριο νέο[1]. Έχει την υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα από όλα τα χημικά στοιχεία[4], οπότε είναι αδύνατο να οξειδωθεί.

Χημική δραστικότητα

Ο χημικός δεσμός του διφθορίου (F2) είναι σχετικά ασθενής, με ενέργεια δεσμού, πολύ μικρότερη από από αυτές του διχλωρίου (Cl2) ή του διβρωμίου (Br2), και παρόμοιος σε ευκολία διάσπασης με το χημικό δεσμό οξυγόνου - οξυγόνου στα υπεροξείδια [5][6]. Για το λόγο αυτό, το μόριο του στοιχειακού φθορίου εύκολα διασπάται για να αντιδράσουν τα άτομά του με άτομα άλλων χημικών στοιχείων. Από την άλλη, οι χημικοί δεσμοί των ατόμων φθορίου με άτομα των περισσότερων άλλων χημικών στοιχείων είναι πολύ ισχυροί, εξαιτίας της μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας του φθορίου. Ο συνδυασμός εύκολης διάσπασης του μορίου του διφθορίου και του σχηματισμού ισχυρών χημικών δεσμών με τα περισσότερα άλλα χημικά στοιχεία κάνει το φθόριο εξαιρετικά δραστικό [6]. Πολλές ουσίες που γενικά θεωρούνται αδρανείς, όπως τα ρινίσματα χάλυβα, τα θραύσματα γυαλιού, ή οι ίνες αμιάντου, αντιδρούν τάχιστα με ψυχρό αέριο φθόριο. Το ξύλο, ακόμη και το νερό, καίγονται με φλόγες όταν επιδρούν με ένα ρεύμα αερίου φθορίου, χωρίς την ανάγκη χρήσης ενός σπινθήρα [7][8].

Οι αντιδράσεις του στοιχειακού φθορίου με μέταλλα απαιτούν διαφορετικές συνθήκες, που εξαρτώνται από το κάθε μέταλλο. Πολλά από τα μέταλλα, όπως το αργίλιο, ο σίδηρος και ο χαλκός πρέπει να βρίσκονται σε μορφή ρινισμάτων για να υπερβούν την παθητικοποίηση, δηλαδή το προστατευτικό επιφανειακό στρώμα φθοριούχου μετάλλου που σχηματίζεται με την άμεση έκθεση του μετάλλου στο φθόριο [7]. Τα αλκαλιμέταλλα, όπως το νάτριο, αντιδρούν με το φθόριο με έκρηξη. Οι αλκαλικές γαίες, όπως το ασβέστιο, αντιδρούν με το φθόριο με κάπως λιγότερο δραματικό τρόπο. Τα ευγενή μέταλλα, όπως ο χρυσός, ο λευκόχρυσος, κ.τ.λ., αντιδρούν λιγότερο γρήγορα, απαιτώντας καθαρό αέριο φθόριο στους 300-450 °C [9].

Το φθόριο αντιδρά με έκρηξη με το υδρογόνο, κατά τρόπο παρόμοιο με αυτόν που αντιδρά με τα αλκαλιμέταλλα^[10]. Τα άλλα αλογόνα αντιδρούν γρήγορα με το αέριο φθόριο^[11], όπως κάνει και το βαρύ ευγενές αέριο ραδόνιο^[12]. Τα ελαφρύτερα ευγενή αέρια, ξένο και κρυπτό, αντιδρούν απευθείας με το φθόριο κάτω από ειδικές συνθήκες^[13]. Το αέρια οξυγόνο και φθόριο δεν αντιδρούν κανονικά, αλλά μπορούν να συνδυαστούν με τη χρήση ηλεκτρικής εκκένωσης, υπό χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Τα προϊόντα της ένωσης οξυγόνου και φθορίου μπορεί να είναι ασταθή και τείνουν να διασπαστούν και

πάλι σε φθόριο και οξυγόνο, όταν θερμανθούν [14][15][16]. Το στοιχειακό <u>άζωτο</u>, με τον πολύ ισχυρό <u>τριπλό δεσμό</u> που έχουν τα μόριά του, απαιτεί ηλεκτρική εκκένωση και πολύ υψηλές θερμοκρασίες για να αντιδράσει με το φθόριο, για να σχηματίσει ωστόσο το τελικό προϊόν, το <u>τριφθοριούχο άζωτο</u> (NF₃), που είναι αρκετά σταθερό [17]. Η αμμωνία (NH₃) μπορεί να αντιδράσει με έκρηξη με το φθόριο [18][19].

Ο άνθρακας, με τις αλλομορφές του γραφίτη ή του διαμαντιού, δεν αντιδρά με αέριο φθόριο στη θερμοκρασία δωματίου (20°C, 1 atm). Πάνω από τους 400°C, ο γραφίτης αντιδρά με το φθόριο για να σχηματίσει ένα στερεό πολύ ποικίλης σύνθεσης που ονομάζεται μονοφθοριούχος άνθρακας. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αρχίζουν να παράγονται αέριοι φθοράνθρακες και η χημική αντίδραση αρχίζει να μετατρέπεται σε έκρηξη^[20]. Το μονοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρούν με το φθόριο στη θερμοκρασία δωματίου ή λίγο πιο υψηλή^[21]. Οι οργανικές χημικές ενώσεις, όπως τα αλκάνια, αντιδρούν ισχυρά όταν εκτίθενται στο φθόριο^[22]. Ακόμη και πλήρως αλογονωμένα οργανικά μόρια, όπως ο κανονικά χημικά αδρανής τετραχλωράνθρακας, μπορεί να εκραγεί, παρουσία αέριου φθορίου^[23].

Τα άλλα στερεά αμέταλλα ή μεταλλοειδή, όπως το βόριο, το πυρίτιο, το αρσενικό, το θείο, το γερμάνιο, ο φωσφόρος, το σελήνιο και το τελλούριο, «καίγονται» με φλόγα στη θερμοκρασία δωματίου με φθόριο $^{[24]}$. Το υδρόθειο και το διοξείδιο του θείου αντιδρούν γρήγορα με το φθόριο. Η τελευταία αντίδραση μπορεί να γίνει με έκρηξη. Το θειικό οξύ αντιδρά με το φθόριο με πολύ μεγαλύτερη βραδύτητα $^{[24]}$.

Ισότοπα του φθορίου

Παρόλο που το φθόριο έχει πολλαπλά <u>ισότοπα</u>, μόνο ένα από αυτά, το ¹⁹F είναι σταθερό, ενώ τα άλλα είναι βραχύβια και τεχνητά. Έτσι, το φυσικό φθόριο είναι **«μονοϊσοτοπικό» στοιχείο**.

Από τα βραχύβια τεχνητά ραδιοϊσότοπα του φθορίου, το μακροβιότερο είναι το 18 F, που είναι β⁺ ραδιενεργό με ημιζωή 110 λεπτά της ώρας και έχει μια σημαντική εμπορικά εφαρμογή: Σημαντική πηγή ποζιτρονίων, που χρησιμοποιούνται στην ποζιτρονική τομογραφία.

Ιστορία

Το ορυκτό φθορίτης, που αποτελείται κυρίως από φθοριούχο ασβέστιο (CaF₂), περιγράφηκε το 1530 από τον Γκεόργκιους Αγκρικόλα για τη χρήση του ως ρευστοποιητή.

Οι ρευστοποιητές χρησιμοποιούνται για να διευκολύνουν την τήξη μετάλλων ή ορυκτών. Η ετυμολογία του ονόματος του στοιχείου στα αγγλικά αντανακλά την ιστορία του: Είναι «fluorine», από το «fluere», που σημαίνει ρέω. Το 1670 ο Schwanhard βρήκε ότι το γυαλί διαβρώνεται όταν εκτίθεται σε φθορίτη, κάτι που σήμαινε ότι συμπεριφερόταν σαν οξύ [25]. Ο Καρλ Βίλχελμ Σέελε και πολλοί μεταγενέστεροι ερευνητές, που περιλαμβάνουν τους Χάμφρι Ντέιβι (Humphry Davy), Καρολίν Μενάρ (Caroline Menard) Ζοζέφ Λουί Γκέι-Λουσάκ, (Joseph Louis Gay-Lussac), Αντουάν Λαβουαζιέ (Antoine Lavoisier) και Λουί Ζακ Τενάρ (Louis Jacques Thenard). Όλοι αυτοί πειραματίστηκαν με το υδροφθορικό οξύ (ΗΓ) που εύκολα παράγεται με την επίδραση πυκνού θειικού οξέος (H₂SO₄) σε φθορίτη, κατά την αντίδραση:

 $CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HF + CaSO_4$

Εχοντας την εξαιρετικά υψηλή του δραστικότητα, το στοιχειακό φθόριο δεν είχε απομονωθεί παρά μόνο πολλά χρόνια μετά την ταυτοποίηση του φθορίτη. Η διαδικασία αυτή είναι εφικτή μόνο ηλεκτρολυτικά και κάτω από εξαιρετικά προσεκτικές συνθήκες, αφού το παραγόμενο διφθόριο αντιδρά, συχνά βίαια, με πάρα πολλά υλικά, ακόμη και με τα ευγενή αέρια. Τελικά, το 1886 κατορθώθηκε η απομόνωση του διφθορίου από τον Ανρί Μουασάν (Henri Moissan), έπειτα από πολύχρονες (περίπου 74 χρόνων) αποτυχημένες προσπάθειες πολλών άλλων χημικών [26]. Πράγματι η απόπειρα απομόνωσης του διφθορίου από το υδροφθόριο σκότωσε ή τύφλωσε πολλούς από αυτούς τους δύστυχους, που ονομάσθηκαν «μάρτυρες του φθορίου». Για τον ίδιο τον Μουασάν, πάντως, υπήρξε η αιτία να κερδίσει το βραβείο Νόμπελ Χημείας του 1906.

Η πρώτη μεγάλης κλίμακας παραγωγή διφθορίου άρχισε για την υποστήριξη του προγράμματος Μανχάτταν, όπου η ένωση εξαφθοριούχο ουράνιο (UF6) επιλέχθηκε σαν η ένωση του ουρανίου που θα επέτρεπε τον ισοτοπικό διαχωρισμό 235 U και 238 U. Και σήμερα χρησιμοποιείται επίσης, μέσω αέριας διάχυσης ή διαπίδυσης για τον εμπλουτισμό του ουρανίου για παραγωγή πυρηνικών εφαρμογών, κυρίως ηλεκτρικής ενέργειας από πυρηνικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Κατά τη διάρκεια του προγράμματος Μανχάτταν ανακαλύφθηκε ακόμη ότι το εξαφθοριούχο ουράνιο σταδιακά διασπάται σε τετραφθοριούχο ουράνιο (UF4) και διφθόριο (F2). Το πρόβλημα διάβρωσης που προκλήθηκε από αυτό, λύθηκε με την ηλεκτρολυτική επίχριση <u>νικελίου</u> του σωλήνα που μετέφερε το εξαφθοριούχο ουράνιο, οπότε σχηματιζόταν ένα λεπτό στρώμα <u>φθοριούχου νικελίου</u>, που εμπόδιζε την παραπέρα διάβρωση του νικελίου και των άλλων υλικών του περιβάλλοντος. Αργότερα βρέθηκε ότι καλύτερο αποτέλεσμα είχε η χρήση του <u>τεφλόν</u> (πολυτετραφθοροαιθενίου, (CF2CF2) $_{\rm v}$), που επίσης δεν προσβάλλεται από διφθόριο.

Προέλευση και παραγωγή

Η βιομηχανική παραγωγή του διφθορίου βασίζεται στην ηλεκτρόλυση υδροφθορίου (HF), παρουσία φθοριούχου καλίου (KF). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στις πρωτοπόρες μελέτες του Μουασάν (βλ. παραπάνω). Το διφθόριο συλλέγεται στην άνοδο (+) και το διϋδρογόνο στην κάθοδο (-). Με την επίδραση υδροφθορίου στο φθοριούχο κάλιο σχηματίζεται διφθοριούχο κάλιο (KHF₂), που είναι ο ενεργός ηλεκτρολύτης κατά την ηλεκτρόλυση:

$$HF + KF
ightarrow KHF_2 \ 2KHF_2
ightharpo
ightarrow H_2 + F_2 + 2KF$$

Το υδροφθόριο που χρειάζεται για την παραπάνω ηλεκτρόλυση παράγεται ως παραπροϊόν της παραγωγής φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) . Τα φωσφορούχα ορυκτά συχνά περιέχουν σημαντικές ποσότητες φθορίτη (κυρίως CaF_2), από τον οποία με επίδραση πυκνού θειικού οξέος $(H_2SO_4$ παράγεται το υδροφθόριο:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HF + CaSO_4$$



Κρύσταλλοι φθορίτη (CaF₂)

Το $\underline{1986}$, καθώς προετοιμαζόταν για ένα συνέδριο για τον εορτασμό της $100^{\text{ής}}$ χρονιάς από την ανακάλυψη του διφθορίου, ο $\underline{\text{Καρλ}}$ Κρίστε (Karl Christe) ανακάλυψε μια καθαρά χημική (όχι ηλεκτροχημική) παρασκευή διφθορίου, που περιλάμβανε επίδραση διαλυμάτων σε άνυδρο υδροφθόριο, μαγγανιοεξαφθοριούχο κάλιο ($\underline{\text{K}}_2\text{MnF}_6$) και πενταφθριούχο αντιμόνιο ($\underline{\text{SbF}}_5$) στους $\underline{\text{150}}$ °C $\underline{\text{C}}^{\underline{\text{[28]}}}$:

Παρόλο που δεν είναι πρακτική σύνθεση για βιομηχανική παραγωγή, η μέθοδος αυτή δείχνει ότι η ηλεκτρόλυση δεν είναι η μόνη λύση για να απομονωθεί ένα χημικό στοιχείο.

Βιολογικές επιδράσεις

Το φθοριούχο ανιόν (F⁻), που συχνά στην καθημερινότητα αναφέρεται ως «φθόριο» $\frac{[29]}{}$, χρησιμοποιείται συχνά ως πρόσθετο διατροφής, για οδοντιατρικές χρήσεις και για αντιμετώπιση προβλημάτων οστεοπόρωσης, λόγω της έλλειψής του από την καθημερινή δίαιτα $\frac{[30][31]}{}$.

Χρειάζεται, όμως προσοχή, γιατί υπάρχει κίνδυνος δηλητηρίασης από τα ανιόντα φθορίου, όταν η συγκέντρωσή τους ανεβαίνει πάνω από ένα όριο. Το φθόριο δε θεωρείται ακριβώς ιχνοστοιχείο, αλλά η σπουδαιότητά του, ιδιαίτερα στην προστασία των δοντιών, είναι καλά αναγνωρισμένη [32], παρόλο που η αποτελεσματικότητά του είναι τοπική [33]. Πριν από το 1981, η αποτελεσματικότητα των φθοριούχων ανιόντων στην οδοντική προστασία θεωρούνταν αποκλειστικά τοπικό και όχι συστημικό φαινόμενο, που απαιτεί απορρόφηση [34]. Ακόμη, ο ρόλος του στην οστεοπόρωση έχει ερευνηθεί, αλλά μόνο οι μικρότερες από τρεις (3) δοκιμές (n=64) βρέθηκαν να μειώνουν τα κατάγματα, ενώ σε άλλες δε βρέθηκε καμμιά αλλαγή (n=202) ή και αύξησή τους (n=354) [35].

Το φθόριο θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την ανάπτυξη και τη διατήρηση των δοντιών σύμφωνα με την American Dental Hygienists' Association^[36]. Οι πρώτες ενδείξεις γι' αυτό έγιναν αρχικά γνωστές από το 1902, όταν βρέθηκε ότι μεγάλες συγκεντρώσεις φθοριούχων ανιόντων εμποδίζουν τη φθορά των δοντιών^[37].

Έρευνες σχετικά με την επίδραση των φθοριούχων ανιόντων στα δόντια και τα οστά γενικά άρχισαν από το 19^{0} αιώνα^[38]. Από την άλλη, το 1973 βρέθηκε ελαττωμένη αναπαραγωγικότητα στα ποντίκια που τρέφονταν με δίαιτες σχετικά πλούσιες σε φθοριούχα ανιόντα, αλλά παραπέρα έρευνα σ' αυτό συμπέρανε ότι αυτό προερχόταν από τη μείωση της απορρόφησης σιδήρου από αυτά τα ζώα^[39].

Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Το διφθόριο (F₂) είναι διαβρωτικό ανοικτοκίτρινο ή καφέ ^[40] αέριο που είναι πανίσχυρο οξειδωτικό αντιδραστήριο. Είναι το πιο ηλεκτραρνητικό (περίπου 4 κατά Pauling) από όλα τα άλλα χημικά στοιχεία και σχηματίζει ενώσεις με όλα τα άλλα στοιχεία. Η οξειδωτική βαθμίδα του φθορίου είναι μόνιμα -1, εκτός από την περίπτωση του ίδιου του διφθορίου, στην οποία και μόνο είναι 0. Το διφθόριο αντιδρά ακόμη και με όλα τα ευγενή αέρια. Ακόμη και στο απόλυτο σκοτάδι, ή και σε πολύ χαμηλές

θερμοκρασίες, το διφθόριο (ακόμη και στη στερεή πλέον κατάσταση) αντιδρά εκρηκτικά με το υδρογόνο (ακόμη και όταν το τελευταίο βρίακεται στην υγρή κατάσταση. Μόνο αν και τα δυο βρίσκονται στη στερεή κατάσταση αποφεύγεται η μεταξύ τους αντίδραση). Αντιδρά με τα μέταλλα, ακόμη και με το νερό, το οποίο καίγεται με λαμπρή φλόγα με τη διαβίβαση ρεύματος διφθορίου. Ακόμη και με τους υδρατμούς του αέρα αντιδρά σχηματίζοντας το επίσης επικίνδυνο υδροφθόριο (ΗF). Τα φθορίδια είναι χημικές ενώσεις του φθορίου με άλλα στοιχεία, πάντα θετικά φορτισμένα, αφού το φθόριο είναι το πιο ηλεκτραρνητικό. Συχνά σχηματίζονται κρυσταλλικά ιονικά άλατα. Γενικά, οι φθοριούχες ενώσεις των μετάλλων είναι από τις πιο σταθερές χημικές ενώσεις. Το υδροφθόριο σχηματίζει το υδροφθορικό οξύ, όταν διαλύεται στο νερό. Είναι ένα σχετικά ασθενές οξύ, αλλά είναι επίσης πολύ διαβρωτικό και αντιδρά με το γυαλί. Τα υδατικά διαλύματα φθοριδίων των αλκαλίων δίνουν αλκαλικά διαλύματα. Το φθόριο σχηματίζει μια ποικιλία πολύ διαφορετικών ενώσεων, γιατί με το σχετικά μικρό του άτομο σχηματίζει και ομοιοπολικούς δεσμούς, αν και έντονα πολωμένους, εκτός αυτού του διφθορίου. Το διφθόριο είναι εξαιρετικά οξειδωτικό. Το φθοριούχο ιόν (F-) είναι βασικό και γι' αυτό το υδροφθορικό οξύ είναι σχετικά ασθενές σε υδατικό διάλυμα. Ωστόσο, αν διαλυθεί σε λιγότερο βασικούς διαλύτες, όπως π.χ. το άνυδρο (παγόμορφο) οξικό οξύ το υδροφθορικό οξύ είναι το ισχυρότερο από όλα τα άλλα υδροαλογονικά οξέα. Ακόμη το φθοριούχο ιόν έχει μεγάλη συνάφεια με ορισμένα στοιχεία, όπως το ασβέστιο (Ca) και το πυρίτιο (Si). Γι' αυτό χρησιμοποιείται, μεταξύ άλλων, και για την αποπροστασία από πυριτιούχες προστατευτικές ομάδες. Είναι δηλητηριώδες. Η δραστικότητα του διφθορίου έναντι του ευγενούς αερίου ξένου αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Neil Bartlett το 1962. Είναι ακόμη γνωστά φθορίδια του κρυπτού και του ραδονίου. Επίσης παρατηρήθηκε φθοροϋδρίδιο του αργού σε κρυογενικές θερμοκρασίες. Ο δεσμός άνθρακα-φθορίου είναι ομοιοπολικός και πολύ σταθερός. Σχηματίζει έτσι έναν μεγάλο αριθμό οργανικοφθοριούχων ενώσεων, όπως το μεθυλοφθορίδιο, το τεφλόν, φαρμακευτικά παρασκευάσματα και αγροχημικές ενώσεις. [41][42].

Βιολογικές ιδιότητες του Φθορίου

Το φθόριο σε μικρές ποσότητες είναι σταθερό συστατικό των φυτικών και ζωικών ιστών. Σε μορφή ανόργανων ενώσεων περιέχεται βασικά στα κόκαλα των ζώων και του ανθρώπου 100 - 300 μικρογραμμάρια ανά κιλό και ιδιαίτερα στα δόντια. Τα κόκαλα των θαλάσσιων ζώων είναι πλουσιότερα σε φθόριο. Στον οργανισμό το φθόριο εισέρχεται με το πόσιμο νερό, που περιέχει περίπου 1 - 1,5 mg/It. Η ανεπάρκεια φθορίου στον οργανισμό προκαλεί τερηδόνα στα δόντια, ενώ η αυξημένη ποσότητα προκαλεί φθορίαση. Όταν ανευρίσκεται σε πολύ μεγάλες ποσότητες είναι επικίνδυνο, γιατί δεσμεύει πολλά βιολογικά χρήσιμα στοιχεία (φωσφόρο, ασβέστιο, μαγνήσιο κ.α.) οπότε διαταράσσεται το ισοζύγιό τους στον οργανισμό. Οργανικά παράγωγα του φθορίου βρέθηκαν μόνο σε μερικά φυτά (π.χ. στο νοτιοαφρικάνικο Dichapetacum Cymosum). Τα βασικότερα παράγωγα του φθοριοοξικού οξέος είναι ενώσεις τοξικές, τόσο για τα φυτά, όσο και για τα ζώα. Οι γνώσεις επάνω στο θέμα του βιολογικού ρόλου του φθορίου είναι ελλιπείς. Έχει διατυπωθεί σχέση του μεταβολισμού του φθορίου με το σχηματισμό των ερειστικών ιστών και ιδιαίτερα των δοντιών. Όμως δεν έχει αποδειχθεί ακόμη η αναγκαιότητα του φθορίου για τη ζωή των φυτών.

Ιατρική χρήση του Φθορίου

 Στην Οδοντιατρική: Άλατα του φθορίου χρησιμοποιούνται στις οδοντόκρεμες και στα στοματικά διαλύματα, ενώ συγκεκριμένη θεραπευτική πράξη των οδοντιάτρων ονομάζεται Φθορίωσις. Στην Ορθοπεδική: Το έτος 1996 κυκλοφόρησε στη διεθνή αγορά το φάρμακο Sodium Fluoride, ελληνικά Φθοριούχο Νάτριο, εμπορικό όνομα "FLUREXIL" της Zyma Ελβετίας, με σκοπό τη χρήση του στην θεραπεία της οστεοπόρωσης. Δυστυχώς όμως στην κλινική πράξη απεδείχθη ότι το Φθοριούχο Νάτριο αυξάνει πολύ την οστική πυκνότητα αλλά κάνει μη ποιοτικό οστό, εύθραυστο, με αποτέλεσμα, επιδημιολογικώς να αυξάνονται τα κατάγματα παρά να μειώνονται. Έτσι το φάρμακο απεσύρθη μέσα σε μια πενταετία. Σήμερα δεν κυκλοφορεί πλέον στο εμπόριο. [44].

Πηγές

Sargent-Welch Scientific Company

Παραπομπές και σημειώσεις

- 1. Jaccaud et al. 2000, p. 381.
- 2. Dean 1999, p. 564.
- 3. Lide 2004, pp. 10.137–10.138.
- 4. Moore, Stanitski & Jurs 2010, p. 156.
- 5. Macomber 1996, p. 230.
- 6. Greenwood & Earnshaw 1998, p. 804.
- 7. Jaccaud et al. 2005, p. 2.
- 8. Nelson 1947.
- 9. Lidin, Molochko & Andreeva 2000, pp. 442-455.
- 10. Greenwood & Earnshaw 1998, p. 844.
- 11. Jaccaud et al. 2005, p. 3.
- 12. Pitzer 1975.
- 13. Khriachtchev et al. 2000.
- 14. Emeléus & Sharpe 1974, p. 111.
- 15. Wiberg, Wiberg & Holleman 2001, p. 457.
- 16. Squires & Clarke 1949, p. 26.
- 17. Lidin, Molochko & Andreeva 2000, p. 252.
- 18. Tanner Industries 2011.
- 19. Morrow, Perry & Cohen 1959.
- 20. Kuriakose & Margrave 1965.
- 21. Hasegawa et al. 2007.
- 22. Lagow 1970.
- 23. Navarrini et al. 2012.
- 24. Mellor 1922.
- 25. Ο φθορίτης έχει βασική συμπεριφορά
- 26. H. Moissan (1886). «Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre» (http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3058f/f1541.chemindefer). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 102: 1543–1544. http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3058f/f1541.chemindefer.
- 27. Από την επίδραση του διφθορίου στα περιβάλλοντα υλικά και το προσωπικό

- 28. K. Christe (1986). «Chemical synthesis of elemental fluorine». *Inorg. Chem.* **25**: 3721–3724. doi:10.1021/ic00241a001 (https://dx.doi.org/10.1021%2Fic00241a001).
- 29. Το διφθόριο είναι τόσο δραστικό που είναι μάλλον αδιανόητη η κοινή του χρήση
- 30. «Fluorine» (http://www.merck.com/mmpe/sec01/ch005/ch005d.html). Merck. Ανακτήθηκε στις 4 Ιανουαρίου 2009.
- 31. «Fluoride in diet» (http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/ency/article/002420.htm). MedlinePlus. Ανακτήθηκε στις 4 Ιανουαρίου 2009.
- 32. Olivares M and Uauy R (2004). «Essential nutrients in drinking-water (Draft)» (https://web.ar chive.org/web/20160604052836/http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/nutover view.pdf) (PDF). WHO. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/nutoverview.pdf) (PDF) στις 4 Ιουνίου 2016. Ανακτήθηκε στις 30 Δεκεμβρίου 2008.
- 33. Pizzo G, Piscopo MR, Pizzo I, Giuliana G (September 2007). «Community water fluoridation and caries prevention: a critical review». *Clin Oral Investig* **11** (3): 189–93. doi:10.1007/s00784-007-0111-6 (https://dx.doi.org/10.1007%2Fs00784-007-0111-6). PMID 17333303 (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17333303).
- 34. Aoba T, Fejerskov O (2002). «Dental fluorosis: chemistry and biology» (https://archive.today/20120707165739/http://crobm.iadrjournals.org/cgi/pmidlookup?view=long&pmid=12097358). *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* **13** (2): 155–70. PMID 12097358 (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12097358). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://crobm.iadrjournals.org/cgi/pmidlookup?view=long&pmid=12097358) στις 2012-07-07. https://archive.today/20120707165739/http://crobm.iadrjournals.org/cgi/pmidlookup?view=long&pmid=12097358. Ανακτήθηκε στις 2009-05-19.
- 35. Boulétreau PH, Bost M, Fontanges E, et al (June 2006). <u>«Fluoride exposure and bone status in patients with chronic intestinal failure who are receiving home parenteral nutrition» (http://www.ajcn.org/cgi/pmidlookup?view=long&pmid=16762955). Am. J. Clin. Nutr. 83 (6): 1429–37. <u>PMID</u> 16762955 (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16762955). http://www.ajcn.org/cgi/pmidlookup?view=long&pmid=16762955.</u>
- 36. «Nutritional Factors in Tooth Development» (https://web.archive.org/web/20130106224830/http://www.adha.org/CE_courses/course7/nutritional_factors.htm). ADHA. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.adha.org/CE_courses/course7/nutritional_factors.htm) στις 6 Ιανουαρίου 2013. Ανακτήθηκε στις 30 Δεκεμβρίου 2008.
- 37. «History of Dentistry in the Pikes Peak Region» (https://web.archive.org/web/201107252102 43/http://www.cs-ds.org/history.asp#fluoride). Colorado Springs Dental Society. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.cs-ds.org/history.asp#fluoride) στις 25 Ιουλίου 2011. Ανακτήθηκε στις 30 Δεκεμβρίου 2008.
- 38. Meiers P. Fluoride Research in the 19th and early 20th century (http://www.fluoride-history.d e/fteeth1.htm) Αρχειοθετήθηκε (https://web.archive.org/web/20070701142516/http://www.fluoride-history.de/fteeth1.htm) 2007-07-01 στο Wayback Machine.. Ανακτήθηκε την 2009-1-4.
- 39. Tao S, Suttie JW (August 1976). <u>«Evidence for a lack of an effect of dietary fluoride level on reproduction in mice» (http://jn.nutrition.org/cgi/pmidlookup?view=long&pmid=939992)</u>. *J. Nutr.* **106** (8): 1115–22. <u>PMID 939992 (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/939992)</u>. http://jn.nutrition.org/cgi/pmidlookup?view=long&pmid=939992.
- 40. Theodore Gray. <u>«Real visible fluorine» (http://theodoregray.com/PeriodicTable/Samples/009.</u> 5/index.s12.html). *The Wooden Periodic Table*.
- 41. «Fluorine's treasure trove» (http://www.icis.com/Articles/2006/09/30/2016413/fluorines-treas ure-trove.html). ICIS news. 2 Οκτωβρίου 2006. Ανακτήθηκε στις 29 Νοεμβρίου 2008.

- 42. Bernhard Stump, Christian Eberle, W. Bernd Schweizer, Marcel Kaiser, Reto Brun, R. Luise Krauth-Siegel, Dieter Lentz, François Diederich (2009). «Pentafluorosulfanyl as a Novel Building Block for Enzyme Inhibitors: Trypanothione Reductase Inhibition and Antiprotozoal Activities of Diarylamines». *ChemBioChem* 10: 79. doi:10.1002/cbic.200800565 (https://dx.doi.org/10.1002%2Fcbic.200800565).
- 43. Χαράλαμπος Γκούβας: "Εμπειρία Θεραπείας Οστεοπόρωσης με Φθοριούχο Νάτριο σε 50 άτομα, Data on File, 1996
- 44. Zyma, Novartis: Flurexil, Data on File, 2000

Εξωτερικοί σύνδεσμοι

- 🚵 Πολυμέσα σχετικά με το θέμα Fluorine στο Wikimedia Commons

Ανακτήθηκε από "https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Φθόριο&oldid=10668329"