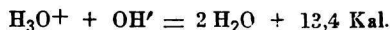


# KYSELINA FLUOROVODÍKOVÁ, JEJÍ VÝROBA, VLASTNOSTI A BEZPEČNÉ POUŽITÍ\*

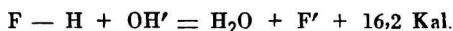
JAROSLAV SCHNEIDER

Málokterá látka liší se svým chováním od látek ostatních tak jako kyselina fluorovodíková. Podle našich běžných představ je to středně silná halová kyselina. Tato poměrná slabost překvapuje, protože u žádného z ostatních halogenvodíků se nevyskytuje tak silná polární vazba, nehledě k tomu, že kyselina fluorovodíková vytěšňuje ostatní halogenvodíky z jejich solí. Menší kyselost je jen zdánlivá, protože kyselina fluorovodíková je skutečně nejsilnější kyselinou ze všech kyselin halových, což se nejlépe projevuje při reakci s alkalickými hydroxydy, která probíhá za vývoje většího neutralizačního tepla než u ostatních halogenvodíků, a to o 3 Kal.

Zvýšení neutralizačního tepla je způsobeno tím, že halové kyseliny jsou ve vodném roztoku téměř kvantitativně dissociovány, to znamená, že při reakci s alkalickými hydroxydy nastává neutralizace hydroxoniového iontu dle rovnice:



Naproti tomu nenastává ve vodném roztoku úplná dissociace kyseliny fluorovodíkové, odtud označení kyseliny fluorovodíkové jako středně silné, takže při reakci s alkalickými hydroxydy dochází k přímému sloučení vodíku s hydroxydem dle rovnice:



Tento zjev je způsoben polymerisací kyseliny fluorovodíkové. Stupeň polymerisace, to znamená velikost molekulové váhy v závislosti na teplotě, je patrný z *P o z i m o v a* diagramu (*diagram 1*).

Je přirozené, že polymerisace brání dissociaci fluorovodíku. S tím souvisí i bod varu fluorovodíku (19,4 °C), ač by mu dle ostatních vlastností odpovídal bod varu — 100 °C. Tím se vysvětluje rovněž tvorba kyselých fluoridů (na př.  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{KH}_2\text{F}_3$ ,  $\text{KH}_3\text{F}_4$ ,  $\text{AgHF}_2$  atd.), jež u ostatních halových kyselin neznáme.

Bod varu kyseliny fluorovodíkové bezvodé 19,4 °C doplňujeme dalšími fyzikálními vlastnostmi, to je bodem tání — 83 °C a kritickou teplotou 230,2 °C. Hustota probíhá maximem (*diagram 2*), takže bezvodý fluorovodík má hustotu 1,00. Přehled všech důležitých fyzikálních vlastností a konstant je souhrnně uveden v prospektu firmy Harshaw (Hydrofluoric Acid Anhydrous, 1949).

Kyselina fluorovodíková se vyrábí rozkladem kazivce, t. j. fluoridu vápenatého, kyselinou sírovou. Takto se vyrobí technická 75%-ní kyselina

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

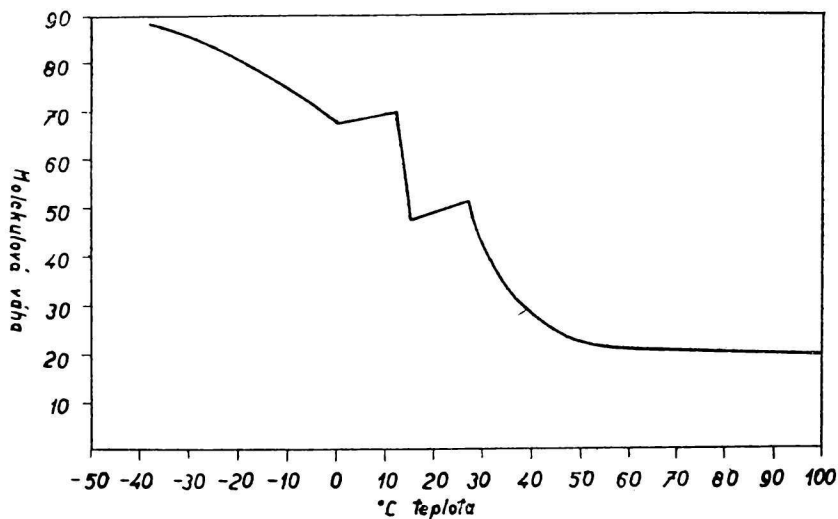


Diagram 1.

lina, která se může dále destilovati na kyselinu nejvyšší čistoty, připravovanou v rozmezí 40—50% HF anebo kyselinu vysokoprocentní — až 100%-ní fluorovodík. Laboratorně se připravuje rozkladem kyselých fluoridů, zvláště draselného. Tento způsob však nemá pro tovární výrobu kyseliny fluorovodíkové význam. Naopak kyselý fluorid draselný se vyrábí z kyseliny fluorovodíkové.

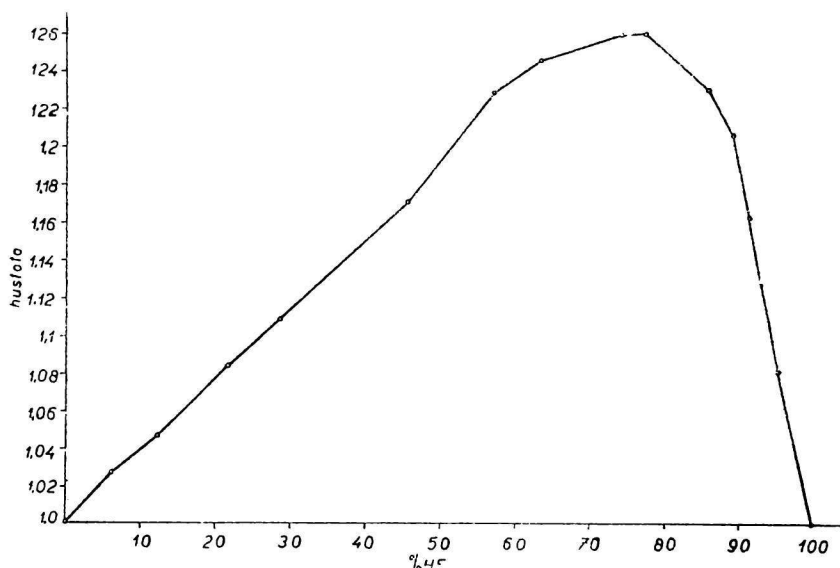


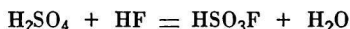
Diagram 2.

Pro zajímavost uvádíme syntesu fluorovodíku z elementárního fluoru a vodíku. Tato syntese je zajímavá tím, že probíhá při teplotě asi 3500 °K, to je 3200 °C. Je to dosud nejvyšší teplota dosažená plamenem. K tomuto spalování byly sestrojeny speciální hořáky, jež mají praktické použití.

Nejprve se budeme zabývat výrobou technické kyseliny z kazivce. Reakce probíhá dle rovnice:

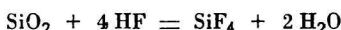


při níž se uvolňuje plynný fluorovodík. Bylo by však mylné se domnívat, že lze takto vyrobiti za použití 100%-ních surovin 100%-ní plyn, protože v prostředí koncentrované kyseliny sírové probíhá reakce:



Uvolněná voda zřeďuje plynný fluorovodík.

Tato reakce při výrobě ve velkém podstatně nevádí. Kazivec však obsahuje vždy určité procento kyslíčnicku křemičitého, který reaguje podle vedlejší reakce:



Tato reakce je zásadní důležitosti, protože uvolněný plynný fluorid křemičitý se rozpouští za vzniku kyseliny fluorokřemičité:



kteřá značně znehodnocuje vyrobenou kyselinu. Je přirozené, že obsah kyslíčnicku křemičitého je hlavním kritériem při výběru suroviny. Dobrý kazivec smí mít nejvýše 2% SiO<sub>2</sub> (někde jen 1%) a 1% uhličitanu vápenatého a má mít minimálně 95% fluoridu vápenatého. Zbytek je vlhkost a sírany, případně flotační činidlo. Na trh přichází kusový (největší evropské naleziště je v Bavorsku), a to až ve velikosti dětské hlavy anebo flotovaný ve formě velmi jemného prášku. Kusový kazivec se nejprve drtí v čelistovém drtiči a pak mele v mlýně kulovém neb kyvadlovém. Protože se při mletí značně práší, je nutno používat cyklonů a filtrů. Umletý kazivec se třídí sítím s 3 000 oky na 1 cm<sup>2</sup>. Flotovaný kazivec je tak jemný, že jej není nutno mletí. Jeho další doprava s ohledem na značnou jemnost, tedy prášení, se provádí automaticky, a to výtahem, elevátorem, tlakovým vzduchem anebo kombinací těchto pochodů do zásobníku, odkud se přímo dosuje do rozkladové pece dopravním šroubem.

Neméně důležitá je koncentrace druhé suroviny, t. j. kyseliny sírové. Tato kolísá v rozmezí 90—99%. Dle studií R u f f o v ý c h je optimální koncentrace 90%; při koncentraci vyšší, zvláště 100%, vzniká větší množství kyseliny fluorsulfonové, za daných podmínek obtížně hydrolysovatelné. Rovněž rozklad kazivce neprobíhá s vysokým výtěžkem, nehledě k tvoření fluorsulfonanu vápenatého. Kromě uvedených

ztrát je výroba zhoršována prášením sádry. Naproti tomu, použije-li se kyseliny zředěnější, na př. 88%, vzniká sádrová kaše, což pochopitelně zhoršuje manipulaci. Totéž nastane, je-li velký přebytek kyseliny sírové. Zhodnotí-li se všechny tyto obtíže, je nejvýhodnější koncentrace pro velkovýrobu 96%-ní kyselina sírová, jež má také tu výhodu, že mrzne teprve při  $-12^{\circ}\text{C}$ , což má nesmírný význam v zimních měsících. (100%-ní  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mrzne již při  $+10,5^{\circ}\text{C}$ .)

Jak již bylo uvedeno, provádí se rozklad kazivce kyselinou sírovou v peci. Nejprve se vyrábělo v peci muflové, zhotovené ze speciální litiny, o kapacitě cca 200 kg 70%-ní HF za 48 hodin. Mufle byla zakončena olověným chladičem a olověným absorberem. Do mufle se naházelo lopatou určité množství kazivce a rychle připustilo vypočtené množství kyseliny sírové. Směs se ručně promíchala železným hřablem, pak se uzavřela železná dvířka, přitáhla třmenem a zamazala sádrovou kaší. Pak se velmi pečlivě vyhřívala kouřovými plyny do  $380^{\circ}\text{C}$ . Po 36 hodinách se dvířka otevřela a sádra ještě za horka vyškrabala. Nehledíme-li k namáhavosti práce a značné korozi, hlavně olověného chladiče, největší potíže byly způsobovány výpary fluorovodíku, a to jak při míchání, tak při vyhrabávání sádry a hlavně všemi netěsnostmi. Ačkoliv jsou jasné patrné velké nevýhody tohoto způsobu, pracovalo se takto na území Československé republiky až do r. 1946.

Značné zlepšení nastalo použitím pece bubnové, a to buď kontinuální neb diskontinuální. Tato pec sestávala ze 2 vodorovných válců nad sebou umístěných, v nichž se reakční směs pohybovala lopatkami umístěnými na silném hřídeli. Ze spodního válce vypadávala sádra. Topení bylo nepřímé, a to generátorovým plynem.

Tento způsob výroby byl předchůdcem výroby moderní, vypracované v závodech společnosti I. G. Farben. Jako vzor nám může sloužit výroba v Leverkusenu, popsaná ve zprávách BIOS.

Základem výroby je železná rotační pec o délce 4—20 m a průměru 1—1,8 m. Síla stěny je 16—25 mm. Část pece na straně dávkování je zhotovena z plechu ve 2 anebo více vrstvách, aby byla odolnější. Pohyb pece se děje pomocí pastorku, zabírajícího do ozubeného věnce na povrchu pece. Rychlost otáčení je regulovatelná. Pec je uvnitř opatřena hranatou železnou tyčí, jež sráží případně nalepené kusy reakční směsi na stěny. Pec má malý sklon, takže pohyb směsi se děje samospádem. Topení je nepřímé, a to řadou plamének generátorového plynu. Spalné plyny neodcházejí volně do atmosféry, protože celá pec je chráněna železným pláštěm. Ve vytvořené mezivrstvě, t. j. mezi vlastní pecí a ochranným pláštěm procházejí kouřové plyny. Malé hořáky jsou rozloženy tak, že teplota v peci zvolna stoupá, ve 2/3 dostupuje vrcholu a pak opět rovnoměrně klesá.

Kazivec i kyselina sírová přicházejí na zvýšeném konci rotační peci. Kazivec prochází automatickou registrační vahou a odtud je dosován dopravním šroubem. Některé závody provádějí dosování jen dopravním šroubem a kontrolují množství kazivce namátkovým vážením. Kyselina sírová se dosuje rovněž automatickým vážením anebo děrovanou vini-

durovou přepážkou. Zakolíkovaním jednotlivých otvorů lze vyregulovat přítok kyseliny. Obě suroviny se nemísí v ekvivalentním množství, ale pracuje se s přebytkem kyseliny sírové, a to tak, aby sádra obsahovala 6—8% volné kyseliny sírové a 2% kazivce. Obě suroviny se mísí buď až v peci anebo těsně před ústím do pece. Protože celý systém pracuje pod mírným podtlakem, nevyrážejí páry uvolněného fluorovodíku zpět dosovacím dopravním šroubem na kazivec. Vnější vyhříváním, o němž jsme se již zmínili dříve, docílí se uvnitř pece teploty 230—270 °C. Výše zahřívati nelze, protože hrozí destilace kyseliny sírové a tím znečistění plynů.

Správný chod pece je kontrolován teplotou vycházejících plynů, jež musí být 125—130 °C. Sádra vypadává do dopravního šroubu, kterým je vyprazdňována přímo do vozíků. Takto tvoří uzávěrku mezi okolním vzduchem a vnitřkem pece. Protože tato sádra je kyselá, neutralizuje se vápenným mlékem a pak používá v cementárnách, k hnojení, anebo jak se to děje ve většině případů, se vyváží na haldu neb po zředění pouští do řeky, moře a pod.

Páry fluorovodíku, strhující s sebou kapičky kyseliny sírové a sádrového prachu, projdou odlučovačem, vyloženým grafitem, kde se zbaví těchto stržených nečistot, při čemž se rovněž ochladí. Odtud odcházejí

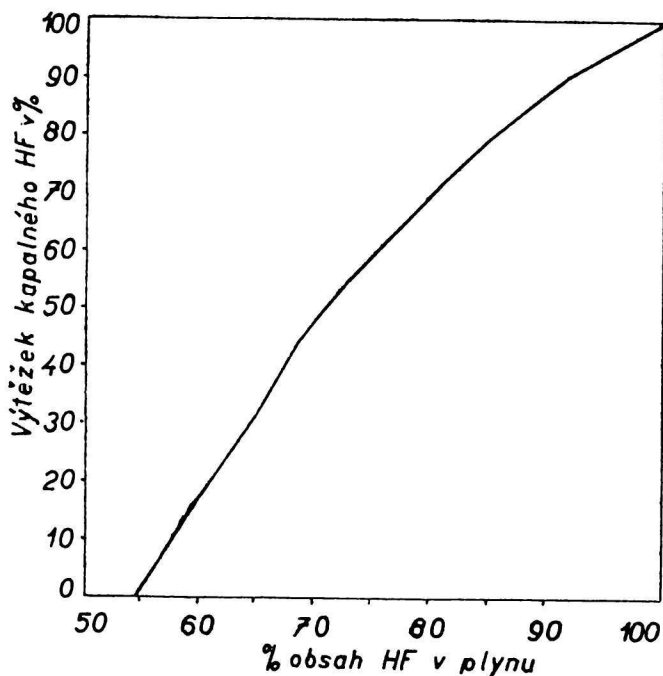


Diagram 3. Závislost kondensace HF na procentuelním složení plynu (M. E. Požin, *Technologie minerálních solej*, 1949, 545).

plyny železným potrubím do vodních chladičů. Potrubí není izolováno, takže teplota klesne ještě před vstupem do chladičů.

Ve dvou svislých vodních chladičích běžného typu získá se první podíl kyseliny fluorovodíkové o koncentraci 70—80%. Nezkondensované plyny, zchlazené na 25 °C se vedou do chladičů se zimotvorným chlazením, které dále budeme nazývat hlubokými, na rozdíl od chladičů vodních.

Toto jméno není odvozené od výškového rozměru, ale od nízké teploty. Tato se docílí velmi účinným chlazením, a to obvykle kysličníkem siričitým neb čpavkem. V těchto svislých chladičích se zchladí plyny na —15 °C, takže většina plynů z kondensuje. Toto zchlazení je nutné, jak je nejlépe patrné z Pozinova diagramu (*diagram 3*), z něhož je patrna závislost výtěžku z kondensované kyseliny fluorovodíkové na koncentraci plynu při zchlazení z 80 °C na —15 °C. Z diagramu je vidět, že plyn, obsahující 54% HF, při —15 °C nekondensuje, ale teprve při teplotách daleko nižších.

Tímto vymrazením získá se velmi kvalitní fluorovodík, o koncentraci 80—98% HF podle účinnosti zařízení. Je nutno zdůraznit, že čím vyšší koncentrace dosáhneme, tím čistší je vyrobený produkt, zvláště co se týká obsahu železa a tlm i odparku.

Nezkondensované plyny by bylo možno z kondensovat jen dalším, ještě hlubším ochlazením, jež by bylo příliš nákladné. Proto se zbylé plyny rozpouštějí ve vodě v řadě absorberů. Protože kyselina z absorberů je vždy zředěnější než 60%, končí železná potrubí u absorberů a tyto jsou již olovené anebo železné, ale grafitem vyložené a s grafitovou výplní. Velmi dobře se osvědčuje uhlík značky *Carbate*. V moderních závodech se pracuje s potrubím saranovým neb polythenovým. Absorpční věže bývají někdy měděné, a to pro kyselinu koncentrovanou a z umělých hmot, na př. plastimold, neopren, pro věže na kyselinu zředěnější. Počet těchto absorberů je různý. V Leverkusenu používají absorpční věže 2. První je větší, zbývající je poměrně menší. Jsou zařízeny tak, že nahoře se rozprašuje voda, a to v takovém množství, aby smícháním všech podílů, t. j. z vodních i hlubokých chladičů a absorberů byla vyrobena kyselina o konečném složení 75% HF. Koncentrace kyseliny z absorberů značně kolísá. Zhruba se může počítati s koncentrací 30—50%. Nevýhodou této kyseliny jest poměrně vysoký obsah kyseliny fluorokřemičité, a to 8—14%. Klesne-li tento obsah po smíchání s ostatními dvěma frakcemi pod 3,5%  $H_2SiF_6$ , lze všechny podíly míchat. V opačném případě je nutno kyselinu z absorberů zpracovat na kyselinu fluorokřemičitou, po případě fluoridy neb fluorokřemičitany, tak jak se to provádí v závodě v Leverkusenu.

Plyny z absorpčních věží neobsahují prakticky žádný fluorovodík, takže je lze pouštět do atmosféry. Děje se to pomocí injektoru, ventilátoru, neb podobného zařízení, takže celý systém je pod mírným podtlakem, jak jsme se již zmínili dříve.

Kyselina z vodních i hlubokých chladičů, a vyhovuje-li obsah kyseliny fluorokřemičité, i z absorpčních věží se shromažďuje ve sběrné

nádrži, kde se ovzorkuje a upraví na konečnou koncentraci 70—75 % HF s maximálním obsahem 3,5% H<sub>2</sub>S; F<sub>6</sub>. Takto upravená kyselina se přepouští do železných ležatých zásobníků. Tyto bývají někdy vyloženy neoprenem neb polythenem.

Zlepšením tohoto systému je odebírání plynu nikoliv na nižším konci pece, ale na vyšším, kde se dávkuje. Výhodou tohoto způsobu je nižší obsah stržených nečistot plynu, hlavně sádry a kyseliny sírové. Další výhodou je, že určité malé procento stržené kyseliny sírové neodkapává do sádry a nepřichází tak nazmar, jak bylo dříve uvedeno, ale zpět do rotační pece, takže se znovu využije k rozkladu kazivce. K tomuto rozkladu se používá 99%-ní kyselina sírová, protože odpadá nebezpečí prášení. Plyny vycházející z pece se propírají kyselinou sírovou, čímž se zvýší koncentrace vyrobeného fluorovodíku. Podle tohoto způsobu se pracuje v závodě Avonmouth v Anglii.

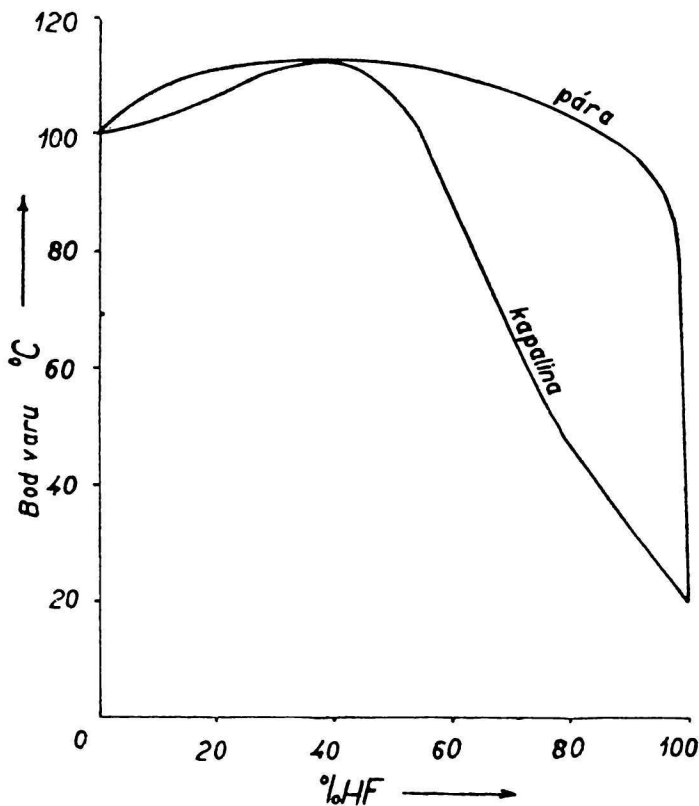
Výroba v Sovětském svazu je úplně odlišná. Tam se používá kyseliny sírové zředěnější (90%-ní) a vyrábí se kyselina fluorovodíková 40 %-ní, tedy v koncentraci vhodné k výrobě kryolithu. Celá aparatura s ohledem na koncentraci musí být olověná. Při způsobu dříve popsaném je výroba zhruba ze dvou třetin prováděna v aparatuře železné. V některých závodech se pracuje pod tlakem několika mm vodního sloupce, takže odpadá koncové nassávání plynu. Plyn se nezředuje vzduchem. Tento způsob je přirozeně náročnější na vlastní utěsnění aparatury.

Přeprava kyseliny se provádí ve 200 kg železných sudech neb přímo v železničních cisternách.

Jak jsme se již zmínili dříve, je technická kyselina základem výroby kyseliny lučebně čisté anebo pro analýsi v továrním měřítku. V laboratořích se připravuje rozkladem kyselého fluoridu draselného.

Výroba z technické kyseliny se provádí frakcionovanou destilací, a to buď bez přísad anebo s přísadami. Účelem přísad je vysrážeti těkavé nečistoty, takže zbudou v nerozpustné neb za daných podmínek nedestilovatelné formě v destilačním kotli. Tak na př. se přidává uhličitan olovnatý neb stříbrný k vysrážení chloridů, fluorid, síran, uhličitan neb fosforečnan sodný k vysrážení kyseliny fluorokřemičité a manganistan draselný k oxidaci kyslíčnicku siřičitého neb jiných oxidovatelných látek. Kyslíčnick siřičitý lze odstranit též sirovodíkem neb uhlovodíky. Síran, železo, vápník, hořčík a těžké kovy se obvykle neodstraňují, protože zbudou v destilačním kotli.

Vlastní destilace, prováděná v celostříbrné neb v celoplatinové aparatuře, je založena na destilaci azeotropické směsi při 112,0 °C. Při této teplotě je obsah páry 38,26 % HF a kapaliny 38,27%. Z těchto dat je zřejmo, proč M e r c k ů v předpis na kyselinu pro analýsi předepisuje obsah kyseliny 38—40 % HF. Lepší představu o destilaci nabudeme, podíváme-li se na rovnovážný diagram systému HF : H<sub>2</sub>O. Z něho vyplývá, že destilací kyseliny v rozmezí 100—64 % HF vydestilovává prakticky téměř 100%-ní fluorovodík, tedy velmi čistá látka. Při nižší



B. v.	% HF		B. v.	% HF	
	kap.	pára		kap.	pára
100,8	5,47	0,87	108,3	47,0	65,7
102,2	10,1	2,03	106,7	49,2	—
106,8	20,6	7,06	101,3	52,9	82,6
107,8	24,7	11,6	98,5	54,8	87,4
110,1	30,1	19,4	90,7	56,6	92,9
111,6	36,2	32,8	87,1	60,7	97,3
111,9	36,8	34,4	78,5	61,1	99,0
112,2	37,6	36,4	74,0	66,2	98,7
112,1	38,22	38,15	61,6	72,0	98,8
112,0	38,27	38,26	44,9	81,4	99,3
111,9	39,2	41,1	33,3	89,0	99,5
111,5	42,2	50,1			

Diagram 4. Body varu a složení kapaliny a páry v systému HF-H<sub>2</sub>O (Munter, Aepli, Kossatz, Ind. Eng. Chem. 39, 1947, 429).

koncentraci destilované kyseliny koncentrace par rychle klesá až k výše uvedené azeotropické směsi. Jak již bylo dříve uvedeno, se stoupající koncentrací kyseliny klesá obsah nečistot. Oba dva tyto poznatky ve-



dou k prostému závěru, že nejhodnější surovinou je vysokoprocenční fluorovodík, tak jak je získáván na př. z hlubokých chladičů. Dalším důsledkem je velká úspora pořizovacích nákladů, protože destilační kotel může být železný, jelikož koncentrovaný fluorovodík železo nekoroduje. Páry fluorovodíku se absorbují v absorpčním zařízení podobném absorpčním věžím. Protože koncentrace vyrobené kyseliny je pod 60% HF, musí být absorpční zařízení stříbrné, platinové neb grafitové. Nejvyšší nám dosud známé zdokonalení tohoto způsobu výroby je v USP 2 459 438 (1949).

Podle tohoto patentu se vyvábí na vodní lázni z tlakové láhve vysokoprocenční fluorovodík. Současně je strhován a tím i ředěn tlakovým vzduchem, jehož funkce bude vysvětlena později. Stržené páry přicházejí na dno grafitovými Raschigovými kroužky vyplněného platinového skrubru, vodou chlazeného. V skrápěcí vodě absorbovaný plyn skapává do platinového kotlíku vyhřívaného na lázni na určitou teplotu, jež tak určuje přesnou koncentraci hotového výrobku. Syfonovým přepadem je kotlík vyprazdňován do platinového zásobníku. Proudem vzduchu je strhován kysličník siřičitý, takže neznečišťuje produkt. Čím je proud vzduchu silnější, tím je obsah SO<sub>2</sub> v HF p. a. nižší; má to přirozeně za následek, že jsou ztráty na fluorovodíku.

Tímto způsobem výroby, to znamená z vysokoprocenční suroviny, vyrábí se kyselina o vyšší koncentraci. Proto se v USA používá kyselina 50%-ní namísto 40%-ní, běžně používané v Evropě. Kyselina vyšší koncentrace se nevyrábí, protože příliš dýmá. Proto také Rosinova specifikace udává minimální obsah fluorovodíku 47%.

Přechodný poválečný nedostatek kyseliny p. a. způsobil, že v ČSR byla na trh uvedena kyselina lučebně čistá. Je specifikována obsahem H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 0,25% a odparku 0,005%. Podle našeho názoru lze tuto kyselinu vyrábět prostým zředěním kyseliny z hlubokých chladičů, tedy bez použití destilace. Není nám však známo, že by se tímto způsobem někde vyráběla. Domníváme se, že důvodem je dosti nebezpečné ředění vysokoprocenčního fluorovodíku.

Okolnosti, že při destilaci 64—100%-ní kyseliny vydestilovává téměř 100%-ní plyn, bylo rovněž využito k přípravě 100%-ního fluorovodíku frakcionovanou destilací. Zde na rozdíl od výroby předchozí se plyny neabsorbují, ale účinně chladí, tak jako u hlubokých chladičů, a to rovněž kysličníkem siřičitým, čpavkem, freonem. 100%-ní kondensát je nutno uskladňovat v železných tlakových nádobách na rozdíl od kyseliny p. a., uskladňované v stříbrných, parafimových neb gutaperčových nádobách. Též se používají vyvoskované vinidurové zásobníky; jejich nevýhodou je však stoupání odparku.

Na rozdíl od práce s technickou kyselinou fluorovodíkovou, to znamená se 70—75%-ní, není možno použít při práci s vysokoprocenčním fluorovodíkem gumového těsnění, jež ztvrdne a rozdrobí se na drobné kousky. Proto pro části nedemontované se použijí příruby s drážkou, do které se vloží hliníkový neb měděný kroužek anebo folie, jež se pak silně stáhne, pro části často demontované se použije těsnění opanolové,

butylkaučukové, neb chloroprenové. Protože tyto hmoty jsou poměrně plastické, nesmí to být opomenuto a musí být použity ve více vrstvách, při čemž vnitřní průměr musí být ve srovnání s obvyklým těsněním nepoměrně větší. Podrobnější data jsou souhrnně uvedena v již dříve zmíněném prospektu fy Harshaw.

Zacházení s vysokoprocentním fluorovodíkem i elementárním fluorem vyžaduje určitá bezpečnostní opatření, protože nebezpečí úrazu je mimořádné. Nejlepší opatření jsou preventivní, to znamená silná gumová zástěra, gumové holinky, kápě na hlavu a ramena a na obličej ochranný štít neb plynovou masku. Látkové rukavice jsou zdrojem dodatečných popálenin, proto nesmějí být nikdy použity. Ačkoliv jsme se výše zmínili, že guma neodolává účinku vysokoprocentního fluorovodíku, tato ochrana postačí, protože se jedná jen o malá postříkání. Toto neplatí však o rukavicích, kterými velmi často, zvláště s prsty, manipulujeme ve velmi nebezpečném prostředí. Proto rukavice, a to až po ramena, musí být chloroprenové neb neoprenové. Je přirozené, že je výhodnější, jsou-li i ostatní části oděvu chloroprenové. Ideálem je chloroprenový skafandr. I při popsaném zakuklení jsou určité části těla vystaveny, a to krk, uši a části obličeje, zvláště při použití ochranného štítu, účinku par. Proto je dobře tyto chránit speciální mastí připravovanou z bezvodého glycerinu a kysličníku hořečnatého. Dále doporučujeme se nehohlit v den, kdy předpokládáme, že přijdeme ve styk s plynem. Oholená kůže je podstatně citlivější než neoholená. Tato osobní ochrana musí být doplněna četnými sprchami, a to na kohout a ne na ventil. Rovněž je nutno mít rozestaveny po pracovišti nádoby s vodou. Práce velmi nebezpečné je nutno provádět s hadicí s tekoucí vodou v ruce. Dodatečným spouštěním vody se ztratí drahocenné vteřiny, protože ošetření, v případě polití, musí být do 10 vteřin, jinak je pozdě.

Polité místo podle koncentrace kyseliny musí být máčeno  $\frac{1}{2}$  až 2 hodiny v proudu studené vody anebo v 2%-ním čpavku či v nasyceném roztoku síranu hořečnatého. Též je možno použít ledového roztoku 70%-ního ethylalkoholu. Po provedeném vymytí či neutralisaci je nutno polité místo namazat výše uvedenou mastí neb polysanem. V uvedené době musí se na místo dostavit lékař, který se postará o další pomoc, na př. injekci glukonanu vápenatého. Nikdy se však nesmí podávat morfiu. Opakujeme ještě jednou, že účinnost těchto opatření je odvislá od rychlosti, s jakou je první pomoc poskytnuta a jak brzy se postižený dostane na čerstvý vzduch. Z vlastní zkušenosti jsme se přesvědčili, že podceňování uvedených rad se nevyplácí. Z popáleniny malé jak špendlíková hlavička, nedbale ošetřené, na př. na předloktí, se udělá hnusavý bolák, ruka silně oteče a rovněž lymfatické uzliny v podpaží. Postižený, který 2 až 3 noci bolestmi nespí, je pak dostatečně potrestán za lehkomyšlnost.

Polití velkého rozsáhu často končívají smrtí, a to srdeční mrtvicí neb oedemy plic. Proto v uvedeném prostředí nesmí pracovat lidé chudokrevní nebo se slabým srdcem. Určitou nevýhodu mají též pracovníci, kteří musí nosit brýle, protože se tyto naleptávají.

Smrtná koncentrace plynů na štěstí tak dráždí oči a dýchačí ústro-

ji, že nelze tuto otravu předpokládat. V úvahu by snad přišla jen při prasknutí potrubí s koncentrovaným plynným fluorovodíkem, nebo při jiné poruše, při níž by postižený byl vydán přímému působení plynného koncentrovaného fluorovodíku. Velmi choulostivá jsou stříknutí do očí. V tom případě je nutno oko vymývat minimálně 15 minut čistou vodou. Pak je možno kápnout 2—3 kapky ½%-ního pontocaínu. V té době musí být obstarán lékař, dle možnosti oční specialista. Vkapávání oleje neb olejové masti bez lékařského svolení je nepřipustné.

Postříknutí zředěnou kyselinou nejsou životu nebezpečná, jsou však stejně bolestivá a záluždnější. Čím zředěnější kyselina, tím se účinek projeví později, protože na rozdíl od kyseliny koncentrované polití necítíme. Známe případy, že pracovník poznal, že je popálen až podle skvrn, vyleptaných na betonové podlaze. V takovém případě se již nevyhneme obvyklým hnisavým bolákům trvajícím 6 neděl až 3 měsíce. Jsou-li polity prsty, je popálení doprovázeno slezením nehtů. I v tomto případě je neopatrný pracovník vyléčen z neopatrnosti během 2 až 4 nocí, v bolesti probdělých. Je nám znám případ, kdy laborant podceňoval všechna tato opatření a polil si celou ruku. Ránu si neošetřil, takže mu celá ruka zhmásla. Rána se mu zacelila za 3 roky.

Při opatrném zacházení nedojde k úrazu. Přesto se však někdy nevyhneme nadýchání par. Toto je celkem neškodné, není-li pravidelné, není to však zdravé. Následkem je celková malátnost, bolení hlavy a otupění. Dle naší zkušenosti je nejlepší ochranou po skončení práce vypítí větší množství mléka.

Uvedené ochranné prostředky jsou málo účinné ve styku s elementárním fluorem. Celoneoprenové obleky chrání jen dočasně, protože při dalším působení elementárního fluoru, halových fluoridů a polyfluoridů, elementární fluor uvolňujících, se tyto zapálí. Zde pomůže jen teflon, je však dosud nedostupný. Reaktivnost elementárního fluoru vede k těžkým explosím. Postačí stopy vody, barvy, oleje, kovových pilin neb kovových oxidů či jakýchkoliv organických nečistot. Proto musí být železné neb měděné potrubí na fluor udržováno v nejlepším stavu, aby vzniklý ochranný film se neodloupnul a nezpůsobil výbuch. Tyto nevýhody nemá monel neb podobné slitiny niklu.

Shrneme-li všechny uvedené skutečnosti, nejlepším ochranným prostředkem je opatrnost, nepodceňování nebezpečí, dobrá ventilace a příprava všech ochranných prostředků předem, protože na dodatečné shánění je již pozdě. Veškeré práce mohou prováděti jen lidé zdraví, kvalifikovaní a stále jsoucí pod lékařským dozorem, protože i zde může nastat vleklá choroba z povolání, zvaná fluorosa, vyznačující se mimo jiné pathologickými změnami kostí a zubů.

Technická kyselina fluorovodíková se používá k výrobě svých solí, k leptání v průmyslu sklářském, a očišťování pískovaných odlitek ve slévárnách, kyselina pro analýzy v analytice. Vysokoprocentní fluorovodík nachází stále většího upotřebení k přípravě sloučenin jak anorganických tak organických, k přípravě elementárního fluoru a jako katalysátor v organické chemii, tak jak o tom bylo mluveno v prvé přednášce.