**Фтористый водород**

**Физические свойства фтористого водорода.**

Фтористый водород (гидрофторид) представляет собой бесцветную, подвижную и легколетучую жидкость (т. кип. +19,5 °С), смешивающуюся с водой в любых соотношениях. Он обладает резким запахом, дымит на воздухе (вследствие образования с парами воды мелких капелек раствора) и сильно разъедает стенки дыхательных путей.

Критическая температура фтористого водорода равна 188 °С, критическое давление 64 атм. Теплота испарения жидкого НF в точке кипения составляет лишь 7,5 кДж/моль. Столь низкое значение (примерно в 6 раз меньшее, чем у воды при 20 °С) обусловлено тем, что само по себе испарение мало меняет характер ассоциации фтористого водорода (в отличие от воды).Подобно плотности (0,99 г/см3), диэлектрическая проницаемость жидкого фтористого водорода (84 при 0 °С) очень близка к значению ее для воды.

**Химические свойства гидрофторида.**

В отличие от свободного фтора фтористый водород (НF) и многие его производные используются уже с давних пор. Совершенно безводный или близкий к этому состоянию фтористый водород почти мгновенно обугливает фильтровальную бумагу. Этой пробой иногда пользуются для контроля степени его обезвоживания. Более точно такой контроль осуществляется определением электропроводности у безводного фтористого водорода она ничтожно мала, но даже следы воды (как и многих других примесей) резко ее повышают. Многие неорганические соединения хорошо растворимы в жидком НF, причем растворы являются, как правило, проводниками и электрического тока.

Как показывает определение плотности пара, вблизи точки кипения молекулы газообразного фтористого водорода имеют средний состав, приблизительно выражаемый формулой (НF)4. При дальнейшем нагревании ассоциированные агрегаты постепенно распадаются и кажущийся (средний) молекулярный вес уменьшается, причем лишь около 90 °С достигает значения 20, соответствующего простой молекуле НF . Существующая у жидкого фтористого водорода ничтожная электропроводность обусловлена его незначительной ионизацией по схеме:НF + НF + НF  Н2F+ + НF2-связанной с характерной для НF склонностью к образованию иона гидродифторида - НF2- [имеющего линейную структуру с атомом водорода в центре и d(FF) = 227 пм]. Напротив, образование иона фторония (Н2F+) для НF нехарактерно, что и ограничивает самоионизацию (К = 2·10-11). Тенденция к образованию иона НF2-, накладывает свой отпечаток на всю химию фтористого водорода. Помимо воды, из неорганических соединений в жидком HF хорошо растворимы фториды, нитраты и сульфаты одновалентных металлов (и аммония), хуже - аналогичные соли Mg, Сa, Sr и Вa. По рядам Li-Сs и Мg-Ва, т. е. по мере усиления металлического характера элемента, растворимость повышается. Щелочные и щелочноземельные соли других галоидов растворяются в НF с выделением соответствующего галоидоводорода. Соли тяжелых металлов в жидком HF, как правило, нерастворимы. Наиболее интересным исключением является ТlF, растворимость которого очень велика (в весовом отношении около 6 : 1 при 12 °С). Практически нерастворимы в жидком НF другие галоидоводороды. Концентрированная серная кислота взаимодействует с ним по схеме:Н2SO4 + 3 НF  Н3О+ + НSO3F + НF2-

Жидкий фтористый водород является лучшим из всех известных растворителем белков. Растворы воды и солей в жидком фтористом водороде хорошо проводят электрический ток, что обусловлено диссоциацией, например, по схемам:Н2О + 2 НF  Н3О+ + НF2-КNО3 + 2 НF  НNО3 + К+ + НF2-НNО3 + 4 НF  Н3О+ + NО2+ + 2 НF2- Аналогичное отношение к НF характерно и для многих кислородсодержащих органических молекул. Так, в водной среде глюкоза является типичным неэлектролитом, а в жидком НF наоборот, типичным электролитом за счет взаимодействия по схеме:С6Н12O6 + 2 НF  [С6Н12О6·Н]+ + НF2- Химическая активность НF существенно зависит от отсутствия или наличия воды. Сухой фтористый водород не действует на большинство металлов. Не реагирует он и с оксидами металлов. Однако если реакция с оксидом начнется хотя бы в ничтожной степени, то дальше она некоторое время идет с самоускорением, так как в результате взаимодействия по схемеМО + 2 НF = МF2 + Н2Околичество воды увеличивается.

Случаи взаимодействия сухого фтористого водорода с оксидами металлов и металлоидов, рассмотренные выше, могут служить типичным примером аутокаталитических реакций, т. е. таких процессов, при которых катализатор (в данном случае - вода) не вводится в систему извне, а является одним из продуктов реакции. Cкорость подобных процессов сначала, по мере увеличения в системе количества катализатора, нарастает до некоторого максимума, после чего начинает уменьшаться вследствие понижения концентраций реагирующих веществ. Подобным же образом действует фтористый водород и на окислы некоторых металлоидов. Практически важно его взаимодействие с двуокисью кремния - SiO2 (песок, кварц), которая входит в состав стекла. Реакция идет по схемеSiO2 + 4 НF = SiF4 + 2 Н2O

Поэтому фтористый водород нельзя получать и сохранять в стеклянных сосудах. На взаимодействии НF и SiO2 основано применение фтористого водорода для травления стекла. При этом вследствие удаления частичек SiO2 его поверхность становится матовой, что и используют для нанесения на стекло различных меток, надписей и т. п.

Перед фигурным травлением стекла его обычно покрывают тонким слоем воска, а затем снимают этот слой на тех местах, которые должны быть протравлены. Под действием паров НF места эти становятся матовыми, тогда как под действием плавиковой кислоты они остаются прозрачными. Матовое травление в жидкости достигается предварительным добавлением к плавиковой кислоте нескольких процентов фтористого аммония. В водном растворе НF ведет себя как одноосновная кислота средней силы. Продажный раствор этой фтористоводородной (иначе, п л а в и к о в о й) кислоты содержит обычно 40% НF.Техническая плавиковая кислота обычно содержит ряд примесей - Fе, Рb, Аs, Н2SiF6, SO2) и др. Для грубой очистки ее подвергают перегонке в аппаратуре, изготовленной целиком из платины (или свинца), отбрасывая первые порции дистиллята. Если этой очистки недостаточно, то техническую кислоту переводят в бифторид калия, затем разлагают его нагреванием и растворяют получающийся фтористый водород в дистиллированной воде. Крепкая плавиковая кислота (более 60% НF) может сохраняться и транспортироваться в стальных емкостях. Для хранения плавиковой кислоты и работы с ней в лабораторных условиях наиболее удобны сосуды из некоторых органических пластмасс. Крупным потребителем фтористоводородной кислоты является алюминиевая промышленность. Растворение фтористого водорода в воде сопровождается довольно значительным выделением тепла (59 кДж/моль). Характерно для него образование содержащей 38,3 % НF и кипящей при 112 °С азеотропной смеси (по другим данным 37,5 % и т. кип. 109 °С). Такая азеотропная смесь получается в конечном счете при перегонке как крепкой, так и разбавленной кислоты. При низких температурах фтористый водород образует нестойкие соединения с водой состава Н2О·НF, Н2О·2НF и Н2О·4НF. Наиболее устойчиво из них первое (т. пл. -35 °С), которое следует рассматривать как фторид оксония - [Н3O]F. Помимо обычной электролитической диссоциации по уравнениюHF  H+ + F- (К = 7·10-4),для растворов фтористоводородной кислоты характерно равновесие:F- + НF  НF2' Значение константы этого равновесия ([НF2']/[F'][НF]=5) показывает, что в не очень разбавленных растворах НF2' содержится больше анионов чем простых анионов F'. Например, для приводимых ниже общих нормальностей (С) приближенно имеем:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| С | [НF] | [Н+'] | [F-] | [HF2'] |
| 0,100 | 0,088 (88 %) | 0,009 (9 %) | 0,006 (6 %) | 0,003 (3 %) |
| 1,000 | 0,890 (89 %) | 0,006 (6 %) | 0,010 (1 %) | 0,050 (5 %) |

Фтористоводородная кислота (ацидофторид) более или менее энергично реагирует с большинством металлов. Однако во многих случаях реакция протекает лишь на поверхности, после чего металл оказывается защищенным от дальнейшего действия кислоты слоем образовавшейся труднорастворимой соли. Так ведет себя, в частности, свинец, что и позволяет пользоваться им для изготовления частей аппаратуры, устойчивой к действию НF. Соли фтористоводородной кислоты носят название ф т о р и с т ы х или ф т о р и д о в. Большинство их малорастворимо в воде - из производных наиболее обычных металлов хорошо растворяются лишь фториды Nа, К, Ag, A1, Sn и Нg. Все соли плавиковой кислоты ядовиты. Сама она при попадании на кожу вызывает образование болезненных и трудно заживающих ожогов (особенно под ногтями). Поэтому работать с плавиковой кислотой следует в резиновых перчатках.

Весьма характерно для фтористого водорода образование продуктов присоединения к фторидам наиболее активных металлов. Соединения эти, как правило, хорошо кристаллизуются и плавятся без разложения. Примером могут служить производные калия - КF·НF (т. пл. 239 °С), КF·2НF (62 °С), КF·3НF (66 °С) и КF·4НF (72 °С). Строение этих продуктов присоединения отвечает, вероятно, формулам вида К[F(НF)n] с водородными связями между ионом F- и молекулами HF. Разбавленные растворы гидродифторида калия (КНF2) применяются иногда для удаления пятен от ржавчины.Атом, молекула гидрофторида.

Связь Н-F характеризуется ядерным расстоянием 0,92 А. По отношению к нагреванию фтористый водород очень устойчив: его термическая диссоциация становится заметной лишь около 3500 °С. Молекула НF весьма полярна ( = 1,74). С наличием на атомах значительных эффективных зарядов хорошо согласуется резко выраженная склонность фтороводорода к а с с о ц и а ц и и путем образования водородных связей по схеме ···Н-F···Н-F···.

Энергия такой связи составляет около 33,4 кДж/моль, т. е. она прочнее, чем водородная связь между молекулами воды. Кристаллы твердого фтористого водорода слагаются из зигзагообразных цепей ···Н-F···Н-F···Н-F···, образованных при посредстве водородных связей. Расстояние d(FF) в таких цепях - 249 пм, а угол зигзага - 120°. Теплота плавления твердого НF (т. пл. -83 °С, плотность 1,6 г/см3) составляет 3,8 кДж/моль, что близко к значению для льда. Для жидкого фтористого водорода наиболее вероятно одновременное существование и цепей, и колец из молекул НF.

Внимание! Фтористый водород ядовит!

Хроническое отравление фторидами может быть вызвано как повышенным их содержанием в питьевой воде, так и вдыханием их с воздухом в виде пыли. В результате подобного отравления наблюдается разрушение зубной эмали. Существенно увеличивается также хрупкость костей, что создает предпосылки для их переломов. Имеются указания на то, что повышенное содержание фторидов в воде и воздухе способствует заболеванию зобом. Помимо фторной промышленности, с возможностью хронического отравления фтористыми соединениями приходится особенно считаться при выработке алюминия и суперфосфата. Предельно допустимой концентрацией связанного фтора в воздухе производственных помещений считается 5·10-4 мг/л.Получение фтористого водорода.

Непосредственное соединение фтора с водородом сопровождается значительным выделением тепла:Н2 + F2 = 2 НF + 543 кДж

Реакция протекает обычно со взрывом, который происходит даже при сильном охлаждении газов и в темноте. Практического значения для получения НF этот прямой синтез не имеет, но, в принципе, он может быть использован для создания реактивной тяги. Промышленное получение фтористого водорода основано на взаимодействии СаF2 с концентрированной Н2SO4 по реакции:СаF2 + Н2SO4 = СаSO4 +2 НF Процесс проводят в стальных печах при 120-300 °С. Части установки, служащие для поглощения НF, делаются из свинца.

В качестве реактивного топлива смесь фтора с водородом способна давать удельный импульс 410 сек. Бесцветное пламя, возникающее при взаимодействии этих газов, может иметь температуру до 4500 °С. В лабораторных условиях для получения чистого фтористого водорода применяются обычно небольшие установки изготовленные целиком из платины (или меди). Исходным веществом служит тщательно высушенный бифторид калия (КF·НF), при нагревании разлагающийcя c отщеплением НF. Полученный продукт часто содержит примесь механически увлеченного бифторида. Для очистки его подвергают перегонке при 35-40 °С.

**Применение фтористого водорода.**

Практическое применение НF довольно разнообразно. Безводный используется главным образом при органических синтезах, а плавиковая кислота - для получения фторидов, травления стекла, удаления песка с металлического лития, при анализах минералов и т. д. Широкое применение находят также некоторые фториды которые будут рассмотрены при соответствующих элементах.