

FUPENG HUAHEWU

氟硼化合物

郑学家 主编



化学工业出版社

FUPENG HUAHEWU

氟硼化合物

郑学家 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

硼的卤素化合物及其盐类随着国民经济的有机合成工业、轻纺工业、高能燃料以及高新技术的发展,会越来越受到人们的重视。本书就是根据编者们的亲身研究经验并收集了国内外的最新消息资料编写而成的。

本书包括:氟硼化合物的发展、氟硼化合物的性质、氟化硼、氟化硼络合物及有机化合物、氟硼酸与氟硼酸盐、氟化硼及氟硼化合物的应用、氟化硼及氟硼化合物毒性与工业卫生。

本书适合从事硼化工、氟化工的技术人员,从事催化剂研发、生产、应用的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

氟硼化合物/郑学家主编. —北京:化学工业出版社, 2011.5
ISBN 978-7-122-10680-3

I. 氟… II. 郑… III. ①氟化合物②硼化合物 IV. 0613

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 035003 号

责任编辑:靳星瑞
责任校对:宋 夏

文字编辑:陈 雨
装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 11¼ 字数 167 千字 2011 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

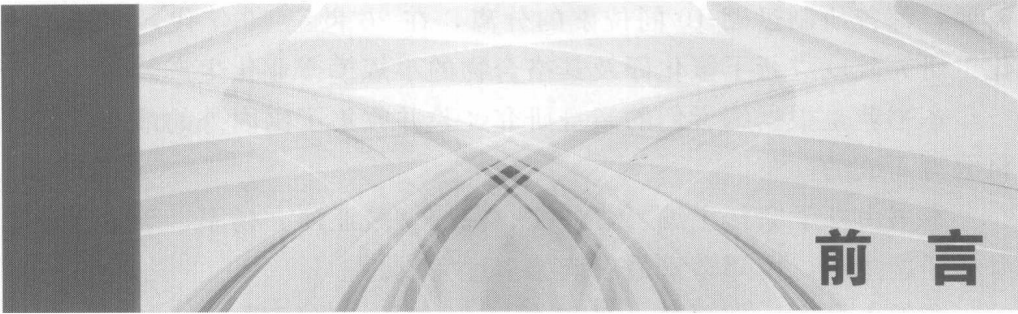
购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究



前言

硼的卤素化合物及其盐类，在 100 多年前有人对这个领域进行了研究。而真正工业化生产和应用，还是 20 世纪中叶的事情。对于这类产品来说，一般多是随着现代石油化工工业的崛起和日益兴起而逐步发展起来的，如有机合成工业、电化学中的电解、电镀工业以及作为高能燃料如硼氢化合物的硼烷做中间体及用作制造硼单质电子工业、冶金工业及机电工业所用的掺杂源，特别是防中子的硼-10 同位素的需求，正因为如此，这一类化合物随着国民经济的有机合成工业、轻纺工业、高能燃料以及高新技术的发展，会越来越受到人们的重视。

编者及其同事所在科研单位早在 20 世纪 50~80 年代就根据上级安排和地方发展的需要开发了氟化硼及其氟硼化合物的科研开发工作，如氟化硼及其有机硼化合物——络合物的合成，氟硼酸盐的合成和作为防中子的硼-10 同位素的硼-10 系列产品（硼-10 元素硼，硼-10 硼酸）以及当时迅速发展的电子工业中的半导体元件需要的高纯元素硼，具体来说，如氟化硼合成工艺以及它的乙醚、丁醚络合物的合成，纺织工业用的高效催化剂——氟硼酸钠、氟硼酸铵以及氟硼酸盐复合催化剂都进行了开发研究，并且实现了产业化。

追溯近代历史，随着世界现代工业革命的发展，氟化硼这个著名的氟硼化合物，是早在 1800 年 Gag-Lueerac 用萤石与硼酸酐在铁管中加热得到的。而在 1894 年加赛林（V Gasse Lin）用三氟化硼硼酸酯合成了含氟的有机硼化合物，其后于 20 世纪的 1930 年 Nieuwland 的合成反应中用作催化剂，其后，他又使用三氟化硼用作有机反应的催化剂进行研究，获得了成功，于当年实现了工业化生产，而三氟化硼及其氟硼分子化合物（络合物）以及氟硼酸盐在日本的一些企业于 20 世纪 60 年代实现了产业化并达到一定的生产规模。欧洲一些国家以及我国出于国防

需要，都曾研制过硼-10 同位素的分离，在 20 世纪 50 年代，原辽宁省化工研究院就进行了氟化硼及其络合物的小规模产业化生产。

本书就是根据编者们的亲身研究经验并收集了国内外的最新信息资料编写而成的。

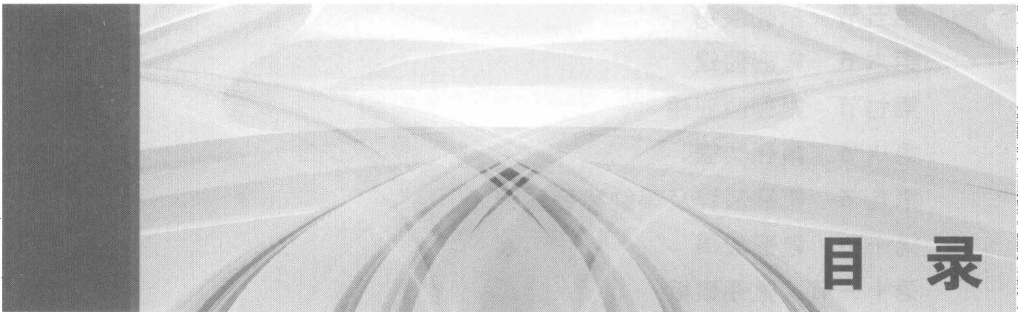
本书由郑学家任主编，曹仲文、倪坤、董亚萍、杨军、于金芝、王海林任副主编，由郑学家最后统编整理完成。

参编人员有：邓敏智、鲍笑岭、张吉昌、张丽霞、郑吉岩、孙新民、关玉姣、宋明志、刘海霞、康军。

本书的校订工作由原辽宁省化工信息中心主任，原全国无机盐信息总站硼化物协作组理事长张吉昌教授级高工担当，大连理工大学孙世国老师提供了宝贵的技术资料。在出版过程中得到了化学工业出版社社领导、主管编辑的大力支持和关心，我们在此一并感谢！

由于时间有限，本书一定存在许多不足之处，敬请各位读者批评指正。

郑学家
于旅顺海滨胜地
二〇一〇年十二月



目 录

第一章 氟硼化合物发现历史及发展

1

第二章 氟硼化合物的简介

3

第一节 氟化硼及氟化硼络合物

3

第二节 氟硼酸、氟硼酸盐及氟化硼有机化合物

4

第三节 氟化硼及其分子化合物氟硼酸盐结构

5

第四节 其他卤化硼简介

7

第三章 氟化硼

14

第一节 氟化硼的物理和化学性质及化学反应

14

第二节 氟化硼的化学反应

16

第三节 氟化硼的制造方法

21

第四章 氟化硼络合物及有机化合物

36

第一节 络合反应原理

36

第二节 氟化硼与水、氨、氫的络合物

38

第三节 氟化硼与醇、羧酸、胺、乙腈、酯、醛、酮的络合物

40

第四节 氟化硼与醚类的络合物

43

第五节 氟化硼的有机化合物

52

第五章 氟硼酸与氟硼酸盐

66

第一节 反应生成原理

66

第二节 氟硼酸、精制氟硼酸

68

第三节 有多种应用的钠、铵、钾的氟硼酸盐

71

第四节 氟硼酸铜

97

第五节	氟硼酸铅	98
第六节	氟硼酸锂	100
第七节	氟硼酸亚锡	101
第八节	氟硼酸镍	102
第九节	氟硼酸锌及高纯氟硼酸锌	103
第十节	氟硼酸镉	107
第十一节	氟硼酸铍	108
第十二节	氟硼酸铯	109
第十三节	氟硼酸铷	109
第十四节	锰(Ⅱ)、铁(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、镍、银、镉、铟、铊、铯、 铷的氟硼酸盐	109
第十五节	其他氟硼化合物——四氟硼酸亚硝酰	110
第六章 氟化硼及氟硼化合物的应用		112
第七章 氟化硼及氟硼化合物毒性与工业卫生		127
附录		130
附录一	三氟化硼及氟硼酸、氟硼酸盐分析测试方法	130
附录二	氟化硼及氟硼化合物物理化学数据	151
附录三	氟化硼及氟硼化合物主要生产公司	162
参考文献		172

第一章 氟硼化合物发现历史及发展

三氟化硼的发现之时正是化学界开始发现大量元素的时候。催生三氟化硼这一重要工业产品的是当时两大重要化学家 Davy (戴维) 和 Gay-lueec (盖·吕萨克)。前者当时建立了电化学还原的方法制备碱金属和碱土金属; 后者与 Thenard 一起成功地使用化学还原制备了金属钾。1808 年 12 月 Davy 在 Bakerian lecture 中公开其制备氟酸却得到三氟化硼的方法, “混合了 100g 干燥的硼酸和 200g 萤石 (氟化钙), 并把它们放入一个铁管的底部……在检测干燥的‘氟酸’气体时, 发现其中也含有硼”; 而 Gay-lueec 1809 年报道了另一个制备三氟化硼的方法: “……用氧化钙的氟化物与冰硼酸在加热后观察到有新气体生成, 将其导入水中后, 形成一个强酸, 但却不是氟化氢……” 这两类最先的报道事实上并没有明确的科学证据。时隔两年之后, 盖·吕萨克以最简洁的方法: 即萤石与硼酸酐在铁管中混合加热产生三氟化硼, 并且对其物化性质做了精准的描述。所以我们往往认为盖·吕萨克是三氟化硼的发现者。

此后 Deville 和 Caron 发现除了萤石以外, 氟化铝、氟化铍、氟化铁、氟化锆、氟化铀、氟化钛和氟化锡等都可以与硼酸酐反应制备三氟化硼。后来门捷列夫对这一问题做了简单的概括: “在多数场合下, 当硼化物和氟化物相遇时” 生成三氟化硼。当然现在看这一概括虽有了更多的特例, 但是仍不失为一种快速理解数十种合成三氟化硼方法的口诀。

1936 年, 三氟化硼在美国实现了工业化生产, 而它与水的相互作用, 人们认为在室温的水溶解 BF_3 而生成了一种化

合物——羟基氟硼酸。日本在 20 世纪 60 年代就有 BF_3 的几种络合物（如乙醚、苯酚等），已经形成了不小的生产规模。在我国，由于原子能工业分离硼-10 同位素的需要以及合成橡胶、合成树脂的需要，也成功实现了三氟化硼乙醚络合物和三氟化硼苯甲醚络合物的批量生产。

第二章 氟硼化合物的简介

第一节 氟化硼及氟化硼络合物

一、氟化硼

氟化硼是最重要的、最基础的氟硼化合物。硼属第Ⅲ族元素，由于硼的原子半径小，电离能又大（800.6 kJ/mol），所以硼主要以共价键和其他原子相连。硼原子的外围电子构型是 $2s^2 2p^1$ ，易以 sp^2 杂化轨道成键，形成平面三角构型的化合物， BF_3 就是明显的一例。若硼经 sp^3 杂化轨道成键，尚缺一对电子，为缺电子（deficient electrons）体，具有较强的接受电子对的能力，则与路易斯（Lewis）酸和路易斯碱（电子对给予体）反应，生成加合物，如 $F_3B \leftarrow NH_3$ 。在这种化合物中，硼呈四面体构型。

氟化硼在本书作为第一类氟硼化合物。本书着重介绍氟化硼的物理化学性质以及它和其他无机、有机物的反应，作为氟硼酸及其他氟硼酸盐的重要原料，工艺制造方法以及它在各领域的应用。氟化硼的用途广泛，特别是作为催化剂等。

二、氟化硼络合物

在本书中，我们将氟化硼及其氟硼化合物划成了这一个大

类，它们之中包括了：氟化硼与水的络合物；氟化硼与氨的络合物；氟化硼与氫的络合物；之外还有氟化硼与醇的有机分子化合物、氟化硼与羧酸、醚、醛、酮以及与胺、乙腈的有机络合物。

本书将重点介绍的是氟化硼与醚类分子化合物中的乙醚、丁醚以及苯甲醚的有机分子化合物——络合物的合成工艺及应用领域。

第二节 氟硼酸、氟硼酸盐及氟化硼有机化合物

一、氟硼酸及氟硼酸盐

氟硼酸是制造氟硼酸盐的基础和基本的原料之一。我们把它划为氟硼酸和氟硼酸盐一个类别中。

在本书中我们较详尽地介绍了各种氟硼酸盐的合成工艺及它们的应用，在这些品种中如氟硼酸钠（铵）、氟硼酸钾、氟硼酸铜、氟硼酸锡、氟硼酸铅、氟硼酸锌、氟硼酸镍等，我们把四氟化硼亚硝酰也列入了这一大类中。

二、氟化硼有机化合物

这是三氟化硼与有机化合物衍生的一个大类的化合物。本节所涉及到的氟硼有机化合物有别于第二节的氟化硼分子化合物——络合物。其中点到的有：烷基氟硼烷（ RBF_3 ）、二烷基氟硼烷（ R_2BF_3 ）、氨基二氟硼 $\text{RR}'\text{NBF}_2$ 、二氨基氟硼烷（ $\text{RR}'\text{N}$ ） $_2\text{BF}$ 。另外，还有氟硼酸芳基重氮盐 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{BF}_3$ 系列，还有一个系列的氟硼酸重氮酯的氟酯如氟硼酸重氮邻羧乙氧苯酯等。编者考虑到这个系列氟硼有机化合物目前除用于制造含硼有机硼化合物外，我们掌握到的其他用途还不够多，故

在本书中不进行详细介绍。

氟硼荧——氟化硼络合二吡咯亚甲基类（简称 BODIPY）荧光染料是一类性能优异的新型荧光染料，具有较高的荧光量子产率和摩尔消光系数，并且表现出很好的光稳定性。它用于设计基于电子转移原理的荧光探针，还可以经适当修饰应用在荧光标记和 DNA 测序中。

氟硼荧——氟化硼络合二吡咯亚甲基类荧光染料在离子和小分子探针方面的应用如下：

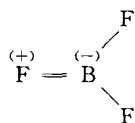
BODIPY 荧光团与具有一定选择性的识别分子相结合就可以组成有效的探针分子，用于金属阳离子、阴离子、糖类分子、中性小分子（例如：NO、CO）等许多物质的荧光分析以及作为 pH 值探针。

有机氟硼酸钾与其他有机氟硼酸盐介绍如下：

有机氟硼酸盐（organotrifluoroborates）属于有机硼化物中的四配位有机硼酸盐化合物，其分子结构式可以用 $[R-BF_3]^-$ 来表示，最早合成的有机氟硼酸盐是有机氟硼酸季铵盐。在 20 世纪 30 年代前，科研人员一直在努力尝试合成含氟硼化合物的负离子，直到 1940 年 Fowler 报道了阳离子为四甲基铵类的有机氟硼盐化合物的制备方法，当时其采用的是四甲基氟化铵与三苯基硼络合物反应。

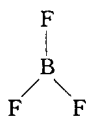
第三节 氟化硼及其分子化合物氟硼酸盐结构

① 三氟化硼分子的结构大概包含下列类型结构间的共振：

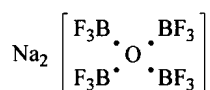


因此，每个 B—F 键具有 1/3 双键及 2/3 单键的性质。

三氟化硼结构另一种结构类型为：

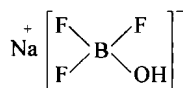


② $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_3$ 型的 BF_3 分子化合物具有如下的结构：

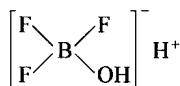


这个化合物是工业中制取氟化硼的基本原料，由上式可以看出，其中氧原子是配位络合物的中心原子。

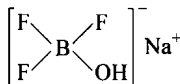
③ 羟基氟硼酸的钠盐的结构：



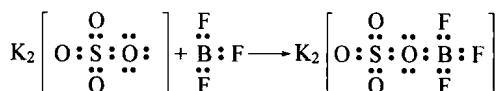
④ 当把 1mol BF_3 溶解于 1mol 水中时生成一水合氟化硼，它是一羟基氟硼酸，结构为：



典型的一水合物的盐是一羟基氟硼酸的钠盐，结构为：

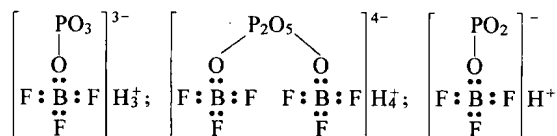


⑤ $\text{BF}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 化合物结构：



⑥ $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 类分子化合物的结构：

$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{BF}_3$ （焦磷酸）以及 $\text{BF}_3 \cdot \text{HPO}_3$ （偏磷酸），它们全都是液体，在储藏时尚稳定，加热至 100°C 时也不致分解。它们的结构可表示如下：



[illegible]
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \\ \quad \vdots \\ \quad \text{BF}_3 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{F} \\ \vdots \\ \text{F} : \text{B} : \text{O} : \text{R} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \quad \text{或} \quad \text{F}_3\text{B}^- \cdot \overset{+}{\underset{\text{R}}{\text{O}}} \cdot$$
F-B(F)(F)-O-B(F)(F)-O-B(F)(F)-O-B(F)(F)-O

7

表 2-1 三氯化硼和其他卤化硼的性质

性 质	三氟化硼	三氯化硼	三溴化硼	三碘化硼
分子式	BF ₃	BCl ₃	BBr ₃	BI ₃
相对分子质量	67.81	117.19	250.57	391.52
形貌	无色液体(−110℃)	无色气体或液体	无色液体	无色结晶
密度/(g/m ³)	1.87(固体) 2.37(15℃)	蒸气密度 4.03		3.35(50℃)
相对密度	比空气重 1.3 倍	1.434	2.65(0℃)	
生成热/(kcal/mol)	+91	+35	+23	—
熔点/℃		−107	−46	49.6~49.9
沸点/℃	−100(105Pa)	12.5	90.8	209.5

注：1cal=4.1840J。

表 2-2 四卤化二硼性质

分 子 式	熔点/℃	沸点/℃
B ₂ F ₄	−56.0	−34
B ₂ Cl ₄	−92.6	65.5
B ₂ Br ₄	—	225(5.5mmHg)
B ₂ I ₄	125	60(0.1×10 ^{−3} mmHg)

注：1mmHg=133.322Pa。

一、三氯化硼

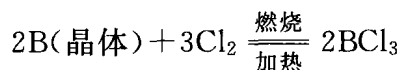
1. 工艺合成方法

制取三氯化硼有多种方法，其中有：由氟硼酸钾和三氯化铝在油浴上反应而制得；由硼和氯化银、氯化汞或氯化铝加热而得；用四氯化碳和硼在 200~250℃ 加热反应制取；也可由三氟化硼与三氯化铝、三氯化砷和三溴化硼，三氧化二硼与五

氧化二磷，氯气或氯化氢与硫化硼制得；氯气与硼化钙以及 H_3BO_3 低温（500℃下）密闭连续化方法等获得。另外，可由元素硼氯化 and 高温氯化直接合成法得到，即将硼酐或硼砂、硼酸和碳混合，加热至 600～700℃，通入氯气反应而得。这里介绍的是直接合成法。

2. 基本原理

将晶体元素硼加热通入氯气自燃反应制取，其反应方程式如下：



3. 工艺过程

将干燥合格的晶体元素硼放入石英管式反应炉中，在反应管内装有一定量与管器材质相同的填料。为使氯气与元素硼充分反应，用惰性气体排出空气，然后加热至 300℃，开始通入少量氯气，在温度达到 650℃时，可大量通入氯气，反应温度维持在 650～750℃。生成的三氯化硼由接收器用干冰冷却收集，再经精馏制得成品。反应管中剩余的元素硼可继续与新加入的元素硼一起参加反应。当反应管中积滞的残渣影响反应进行时，即停工清理。然后重新投产。

随着我国电子工业的不断发展，为了解决集成电路 2～3μm 技术，特别是 1μm 技术，需要提高所使用的电子气的纯度，因此，“高级三氯化硼研制”被列入国家科技攻关项目。现仅就高纯度 BCl_3 工艺进行介绍。

国内外制备和提纯三氯化硼的方法有很多，经过大量试验，最后采用 4# 吸附剂吸附法和蒸馏法进行三氯化硼提纯，得到了纯度大于 99.999% 的高纯三氯化硼。本方法对于制备纯度大于 99.999% 的三氯化硼是经济、可靠、简单易行的。

提纯原理及试验工艺流程提纯如下。众所周知，采用绝大

多数制备方法所得的 BCl_3 ，都是粗制产品，大都含有较多的杂质，如 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 COCl_2 、 HCl 、卤代烃、硅化物（如 SiCl_4 、 SiCl_2H_2 等）、 CH_4 和各种金属（如 Fe 、 Ni 、 Cu 、 K 、 Ca 、 Al 、 Mg 、 Na 等）杂质。

用于铝及铝合金薄膜蚀刻工艺上的三氯化硼，要求必须除去上述杂质，然而这些杂质的除去却是相当困难的。对于 BCl_3 中游离氯、光气、硅化物等的去除，“高纯三氯化硼研制”已经多次试验予以解决。在此基础上进一步除去 $\text{O}_2 + \text{Ar}$ 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 等杂质，先后对以活性炭、 $13\times$ 分子筛、丝光沸石分子筛和 4# 吸附剂为吸附剂进行多次吸附、再生试验，同时进行再生置换气 N_2 、 He 、 H_2 对再生效果和产品纯度的影响试验以及常温减压蒸馏试验等，最后确定采用 4# 吸附剂吸附法和蒸馏法，在气相状态下使粗制三氯化硼与吸附剂接触，利用固体吸附剂对气体各组分的吸附能力不同，达到分离或纯化气体的目的。由于 $\text{O}_2 + \text{Ar}$ 、 N_2 等杂质与 BCl_3 的沸点相差很大，再利用蒸馏法进一步制得纯度大于高纯的三氯化硼。

该法的特点是设备工艺流程简单、提取收率高、产品纯度高、操作方便、稳定可靠、可随时开停车。由于有两套吸附器交换使用，既可间断操作又可连续生产。

三氯化硼的用途很广，用于高纯度硼及氮化硼的制造、硅酸盐分解时的助熔剂、有机合成催化剂、制造硼烷化合物等。也用于半导体硅的掺杂源以及铜、铁的硼化，合金精制中作为除氧化物、氮化物和碳化物的添加剂。大量用于制造硬纤维、铝的精制以及生产光波导向装置。

可用在硅半导体器件的扩散、离子注入、干法蚀刻和制造太阳能电池元件等工艺过程；也可用作生产光导纤维的基础材料，其纯度对所制器件和光导纤维的质量有直接影响；也可用作苯乙烯聚合反应中的催化剂，还可用于铝、锌、镁和铜合金的提纯过程，用作铝、铁、锌、钨和蒙乃尔等合金的焊接焊剂；用三氯化硼气体处理熔化的铝，可使铝铸件性能得到改