

氯 乙 烯

HAROLD SHALIT 原著

科 学 出 版 社

HAROLD SHALIT
VINYL CHLORIDE
Interscience Publishers, Inc.
1949

內 容 介 紹

本書系“單體 (Monomers)”叢書的中譯本十四種單行本之一(單行本出齊后合成一冊叢書)。這些單體是用於製造塑料、合成橡膠及合成纖維等工業原料。本書扼要地敘述氯乙烯單體在實驗室及工業上合成的方法，並根據實驗結果及參考文獻，列舉氯乙烯的物理及化學性質，最後並介紹了它的聚合方法。

目 錄

一、導言	1
二、製造	1
I. 實驗室合成法	1
II. 工業製造法	3
III. 氯乙烯的檢查方法	4
1. 比重	4
2. 蒸餾範圍	4
3. 氯化氫含量	4
4. 鐵含量	5
IV. 儲運及注意事項	5
1. 毒性	5
2. 穩定處理	6
3. 運輸	6
三、物理性質	7
I. 沸點和蒸氣壓	7
II. 液體的密度	7
III. 冰點	8
IV. 計算的蒸氣密度	8
V. 計算的潛熱	8
VI. 粘度	9
VII. 折光指數	9
VIII. 溶解度	10

IX. 可燃限度.....	10
X. 光譜.....	10
IX. 电离势.....	10
四、化学性質.....	12
I. 有关氯原子的反应.....	12
II. 有关双鍵的反应.....	12
五、聚合反应.....	14
I. 光激發聚合.....	14
II. 在热和压力下的聚合.....	15
III. 催化聚合.....	15
IV. 共聚合.....	16
六、文献.....	17

氯 乙 烯

H. 沙利特 (Harold Shalit) 原著

一、导 言

氯乙烯是在工業上最重要的聚合用單体之一。在十九世紀初期，它已为化学家所認識，但应用於工業上則是最近二十年的事情。氯乙烯的聚合物有很多用途，但它和乙酸乙烯酯的共聚物[称为維尼萊特 (Vinylite)]具有更多引人注意的性質。由於氯乙烯的重要性，對於它的制备和聚合已經有过許多研究工作。

二、制 造

氯乙烯可以由許多化学反应制成，有些已具有工業意义。这些反应可以分为兩大类：乙炔和氯化氢的加成反应和二氯乙烷的脫氯化氢。

實驗室中用苛性碱的酒精溶液使 1,1-二氯乙烷或 1,2-二氯乙烷脫氯化氢。此法比較簡便並且不必採用高压或用危險性的乙炔。工業上則以採用价廉而供应丰富的乙炔和鹽酸較优於价值較昂的氯化乙烷类。

茲将达雷利俄 (D'Alolio)^[3] 所採用的一个很优良的實驗室制法敘述如下。

I. 實驗室合成法

圖 1 为仪器的裝置。在一个 500 毫升的三口瓶上裝上汞封攪拌器、溫度計、滴液漏斗、和迴流冷凝器。迴流冷凝器的上部插一溫度計，並連接至第二冷凝器，使凝縮物下流至一收集瓶，該瓶浸於干冰与丙酮的混合物中。在实验未开始前就要把收集瓶浸入干冰混合物

中,否則制成的氯乙烯 便会由於冷凝不充分而損失。

將 100 毫升 甲醇和 80 克粒狀的化學純氫氧化鈉放進三口瓶中,倘若瓶內的 甲醇不能蓋過氫氧化鈉則須再加入 甲醇少許。開動攪拌器並用蒸汽浴或電熱器將三口瓶加熱至 50°C 。

注意:不能使用煤氣燈,因為氯乙烯很易着火和爆炸。在兩支冷凝器中要確切不停地流入冷水。這個實驗最好在通風櫥內進行。

由滴液漏斗將 215 克經蒸餾過的二氯乙烷加進甲醇和氫氧化鈉的混合物中,滴入速度每分鐘約 100 滴。當反應瓶內的溫度達

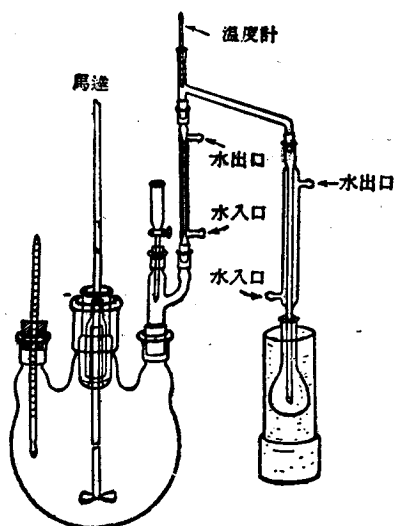


圖 1. 合成氯乙烯的裝置

到 70°C 時,可以停止加熱,因為反應所發生的熱可以供給足夠的熱能使反應繼續進行。倘若反應的溫度下降,則須要再加熱使反應瓶內溫度維持在 70°C 。當反應進行時,甲醇和二氯乙烷由迴流冷凝器迴流至反應瓶中,而氯乙烯則通過迴流冷凝器進入冷卻瓶中。倘若迴流冷凝器中的溫度超過室溫,則要設法降低反應瓶的溫度,或減低滴入二氯乙烷的速度。在整個反應過程中,攪拌器要不停地在一適當的速度下慢慢轉動。

在收集瓶內液化的氯乙烯應再經蒸餾以除去被它帶過來的少量二氯乙烷和甲醇。蒸餾可使用同一儀器裝置:把三口瓶取下,然後將盛有液化氯乙烯的收集瓶自干冰浴中取出連接至迴流冷凝器下。將收集瓶慢慢地熱至室溫,逸出的氯乙烯蒸氣即凝縮於另一潔淨的、浸於干冰混合物內的收集瓶中。室溫能使蒸餾瓶加熱,所以不需另外加熱。這樣蒸出的氯乙烯應放於冷藏器內,最好能立即使用。

II. 工業製造法

加氯化氫於乙炔以製造氯乙烯的方法可在液相或氣相下進行。

液相方法是將乙炔導入一密閉鍋中，鍋內盛有在攪拌中的濃鹽酸和催化劑的溶液，溫度保持於 $20-25^{\circ}\text{C}$ 。通常在未導入乙炔前須用氮氣沖洗反應鍋以防止反應時發生氧化作用。所用的液體催化劑是氯化銨和氯化亞銅的鹽酸溶液，可以加進其他物質如二氯化銅、銅粉、和氯化鈣等以增加催化效能。反應進行時，鍋內液面上充滿了氯乙烯、乙炔、氯化氫、和水蒸汽的混合物，即用導管導出。用分離法將氯乙烯和反應物質分離。

用干法（譯註：即氣相反應）製造氯乙烯逐漸流行於美國和德國，因為這方法適宜於連續作業的進行。

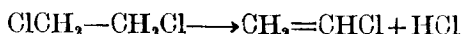
干燥的乙炔和氯化氫混合物（內含 $10-15\%$ 過量的氯化氫）通過一連串的反應板，板上放置催化劑。一種高效能的催化劑是將活性碳壓成球狀或桿狀，浸漬二氯化汞的水溶液，然後烘干。催化劑與載體之比須約為 $1:12$ 。石棉和浮石也可以用作載體。反應溫度應維持於 $120-200^{\circ}\text{C}$ 間，確實的反應溫度視催化劑已經使用過的時間和所希望得到的轉化率而定。

在連續作業法中，務須控制反應條件以得到最適宜的轉化率和產率。單程轉化率決定於氣體混合物的流速及反應溫度。在高溫下使用較慢的氣體流速可以得到較高的轉化率，但當反應進行緩慢時則生成各種副產物使產率降低。反之，使用比較溫和的反應條件：即較低的溫度，比較不活潑的催化劑，或較快的氣體流速；即可以增加氯乙烯的產率（譯註：對消耗的气体計算）。但是在此種情況下，循環同量气体的次數要比前法增多。在大規模生產中，怎樣的轉化率和產率才算是最折衷的結果，則視原料的成本對作業費用的關係而定。原料的純度、催化劑的活性、氣體混合物和催化劑間的有效接觸等都是值得考慮的因素。通常在 $180-185^{\circ}\text{C}$ ， $10-20\%$ 的轉化率可使產率達到 95% 。

自反應器內逸出的氣體混合物在 -40°C 下冷凝。氯乙烯和沸點高的產物全部冷凝，氯化氫和乙炔則再導至反應器中。將液體產

物引入分餾塔中，氯乙炔自塔頂逸出，沸點高的化合物則集於塔底。后者要小心處理，因為它們含有少量乙烯基乙炔和二乙烯基乙炔。

另一個會引起人們注意的工業制法是二氯乙烷的催化熱解^[23]。其反應式如下：



可用浮石為催化劑使反應在 800—1,000°C 下進行。使用活性碳則 HCl 可在較低的溫度(240—350°C)脫出^[10]。這雖然是一個連續作業的方法，但這尚未普遍為工業界所重視。

III. 氯乙炔的檢驗方法

市場上所出售的氯乙炔的純度是相當高的，但為了要確實知道它的性能是否適宜於聚合起見，仍須由各項檢驗去鑑定。下列各項是常用的檢驗法^[12]：

1. **比重**：將試樣放入一潔淨干燥的比重天平的量筒內。用恆溫器使液體達到預定的溫度。將潔淨干燥的比重球浸入液體內多次，使充分濕潤，提出液面後無小滴液體附着於球上，然後將法碼加在天平臂以平衡液內的比重球。達到平衡狀態後，法碼在天平桿臂上的位置直接表示液體的比重至四位小數。

2. **蒸餾範圍**：試樣進行分餾，使用附有塗銀的真空套的分餾管，管內填充螺旋狀玻璃。使迴流比保持在 2:1。

3. **氯化氫含量**：將一個 200 毫升圓底燒瓶放在分析天平上，稱取其重量。瓶口塞以裝有出氣管的軟木塞，管口附有彈簧夾。將液體氯乙炔傾入瓶內，用軟木塞塞緊，然後將瓶浸入液體氯乙炔的容器。冷卻的液體氯乙炔使圓底燒瓶的溫度保持於 -13°C 左右，使瓶內氣體不致增加壓力。將圓底瓶自單體浴中取出，迅速地在天平上稱取其重量至準確度為 1 克。圓底燒瓶仍置入單體浴中，將出氣管連接於盛有蒸餾水的气体洗滌瓶上，打開彈簧夾，然後卸下單體浴。當圓底燒瓶慢慢地熱至室溫時，氯乙炔氣體即成泡通過气体洗滌瓶的蒸餾水。瓶內液體完全蒸發後，乃緩緩加熱以驅除殘留於瓶內的氣體。倘若洗滌瓶內的水變為酸性，即顯示有 HCl 存在，可用 0.1N NaOH 和酚酞指示劑滴定之。

計算：
$$\frac{0.1N \text{ NaOH 的毫升數} \times 0.036 \times 100}{\text{試樣重量}} = \% \text{ 氯化氫}.$$

4. 鐵含量：將 100 毫升試樣蒸發後，用 10 毫升蒸餾水和 2 毫升 6 N HCl 溶解殘渣。逐滴加入溴的飽和水溶液至攪勻後仍為棕色，顯示有过量的溴為止。必要時將溶液冷卻，然後加進 10 毫升 30% 硫氰酸鉀溶液。將溶液稀釋至 25 毫升並充分搖勻之。

如試樣中含有鐵，則加進硫氰酸鉀即產生紅色絡鹽。其色可和已知鐵含量且用同樣方法處理所得的紅色標準比較，即可知試樣中鐵的含量。另外一個讀取顏色深淺的辦法是使用克利特-梭馬遜 (Klett-Summerson) 光电比色器的第 54 號濾板。比色器標度的零點要事先用蒸餾水去校正。計算法：

比色器上讀得的數目 $\times 4 \times 10^{-7}$ = 鐵在試樣中的重量(克)。

IV. 儲運及注意事項：

1. 毒性：豚鼠對於含有氯乙炔的空氣的嚴重生理反應曾被研究過^[18]所應用的蒸氣。濃度和曝露時間的範圍介於中毒致死和曝露數小時尚無明顯的影響之間。

曝露於氯乙炔氣體中主要的中毒症狀是麻痺。中毒的程度由不安定和運動失調以至不完全的麻痺，由是而引起身體和四肢的痙攣；最後完全喪失知覺使該動物變為沉靜、鬆弛而完全不動。呼吸的情況由初期麻痺的急促狀以至後來的微弱狀。

豚鼠曝露於含有 20—40% 氯乙炔的空氣中立即發生麻痺症，而導至死亡。曝露於 10% 氣體中 30—60 分鐘對它們的生命已有危險性；曝露於 2.5—5% 氣體中 50—90 分鐘則在未麻痺之前發生不安定；這種動物能夠忍受幾小時而沒有嚴重影響的最高氣體濃度是 0.5%。在氯乙炔曝露箱中發生深重麻痺的豚鼠經取出後 12 分鐘即恢復常態，視官和鼻腔都未見有受到刺激。

由於曝露於氯乙炔而死亡的豚鼠經病理檢驗的結果顯示腎和肝的充血。短時間的曝露能刺激肺部，八日內消失。

對人類的試驗：兩個人曝露於含氯乙炔 2.5% 的空氣中約三分鐘，據說氣體有芳香味，隨即感到暈眩，對於周圍物體的距離和大小

失却判断，同时脚跟有烧灼的感觉。他们离开实验室后立即恢复常态，但有三十分钟时间的轻微头痛。

豚鼠对氯乙烯的反应，不论在症状和病理以及浓度的影响方面，都和对于氯乙烷的反应相似。一次暴露于同一气体浓度中，氯乙烯的毒性尚不及汽油、苯、三氯甲烷、和四氯化碳。

由氯乙烯所引起的麻痺症状对人体并没有多大害处，加以它的香气，医学界有利用它作外科麻醉剂之可能。它的气味可以迅速地由高浓度产生而维持于较低的程度，未肯定能否在这方面使用之前，还应作更多的试验。

氯乙烯刺激性的气味并不能作为它存在的警报。5%以下的浓度使人在未中毒之前即感到晕眩和站立不稳，但高浓度的麻痺作用则特别快，使人体在未感到上述的警报症状之前即陷入麻痺状态。

通常氯乙烯是在压力下储藏于铁筒中，由于漏气而逸出的少量气体，在空气中不致引起生理毒害。事实上，由于它的很低的可燃限度，爆炸的危险性比对健康的妨害更严重。

2. 稳定处理：在 -40 至 -50°C 间，或在室温而在氮的压力下，氯乙烯可以不必需要阻化剂而能安定地储藏于钢筒中。虽然曾经掺入阻化剂的氯乙烯，除去阻化剂后，它的聚合性能不如未曾用过阻化剂的氯乙烯，但在运输时仍须採用阻化剂。对苯二酚和叔丁基磷苯二酚都可以防止氯乙烯的聚合，后者更为优良，因为它的溶解度比较大。每一百万份氯乙烯加进50份叔丁基磷苯二酚即可防止聚合，后者可用蒸馏或5—20%苛性钠溶液洗涤多次而除去。在未使用前，这种单体务须充分洗涤和干燥。

3. 运输：已加阻化剂的氯乙烯的长途运输办法是：所有容器都要用钢制成，与氯乙烯接触的活栓和安全装置都要用钢或其他经适当处理过的物质制成以防止乙炔铜的生成。氯乙烯的装入量不能超过容器容积的84%。

根据德国制造工厂的报导^[5]，不加稳定剂的单体可用绝缘调膜车输送。这种运输方法，即使在夏天也可以使单体保存4—6星期，其中只有少量聚合（在一次21吨的运输中，仅有100千克的聚合物产生）。

三、物理性質

在室溫和常压下，氯乙炔是一种有乙醚香味的气体。關於它的物理性質，丹拿 (Dana)、柏迪克 (Burdick) 和貞金斯 (Jenkins)^[4] 的研究报告最为詳尽。他們用分餾法尽量提高試样的純度。純度的測定是观察沸騰范圍和在恆温下蒸气压的下降。試样在恆温下蒸發了 95% 后，蒸气压降下不到 2 毫米，而在 760 毫米的恆压下，温度的下降小於 0.05°C。由此数据，他們估計試样的純度在 99.9% 以上。

I. 沸点和蒸气压

沸点和蒸气压用通常的方法測定：低压时用普通的汞压力計，高压时則用重量活塞压力計 (dead-weight piston gauge)。經測定多次后，沸点是 $-13.9 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。表 1 列出蒸气压和温度的关系：

表 1 氯乙炔的蒸气压。

温度, °C	压力, 厘米汞柱	温度, °C	压力, 厘米汞柱	温度, °C	压力, 厘米汞柱
-28.37	39.56	4.01	149.06	39.72	450.0
-23.02	51.30	5.53	158.20	46.80	543.4
-16.61	67.76	16.21	225.8	54.87	667.6
-13.61	76.75	25.72	302.7	60.34	758.6
-8.32	94.90	33.53	378.9	60.34	760.3
-1.57	122.48	39.72	449.2		

試驗所得的結果可以准确地由下列方程式表示：

$$\log p = a + b/T + 1.75 \log T + cT$$

式中 $a = 0.8420$, $b = -1150.9$, $c = -0.002415$, p 的單位是絕對大气压, T 的單位是絕對温度。

II. 液体的密度

上述几位研究者亦曾測定氯乙炔在各温度下的液体密度。測定的方法是用已知容积的比重瓶称取氯乙炔的重量。瓶口裝有經校正过的毛細管。用鉑电阻温度計測定温度。結果列於表 2。

研究者認為測定的准确度是 0.1%，試驗結果可由下列方程式表示：

$$d = 0.9471 - 0.001746t - 0.00000324t^2$$

式中 d 是液体密度(克/毫升), t 是温度($^{\circ}\text{C}$).

表2. 液体氯乙烷的密度

温度 $^{\circ}\text{C}$	液体密度, 克/毫升
-12.96	0.9692
1.32	0.9443
13.49	0.9223
28.11	0.8955
39.57	0.8733
48.20	0.8555
59.91	0.8310

III. 冰点

使用同一试样作冰点测定, 将温度计直接插入试样中. 最准确的测定是采用一校正的铂电阻温度计, 冷却的时间约 7 分钟. 经测定的冰点是 -159.7°C , 准确度为 0.1°C .

IV. 计算的蒸气密度

丹拿等採用凡拉爾(Van Laar)^[25]的方法从理論上去計算蒸气密度. 用經驗方程式所計算的临界压力是 52.2 大气压, 临界温度是 142°C . 由这些常数所得的关系可以計算飽和蒸气的比容. 計算結果列於表 3.

表3. 氯乙烷飽和蒸气的比容的估定值

温度, $^{\circ}\text{C}$	比容, 毫升/克	温度, $^{\circ}\text{C}$	比容, 毫升/克
-30	635	20	165.4
-20	418	30	79.7
-10	284	40	60.3
0	199	50	46.3
10	143.3	60	36.2

V. 计算的潜热

採取上表所載比容之值和蒸气压線圖上的斜率, 可由克拉珀龙(Clapeyron)方程式計算潜热. 另外一个方法是由物体的对应状态定律去計算. 表 4 为两种計算方法的比較. 两种方法所算得的

結果其誤差在沸点时为1%以內，在50°C时为5%以內。道奧 Dow 化学公司^[6] 报导氯乙烯在冰点的熔化热是1.181 千卡/克分子，在沸点的气化潜热是5.735 千卡/克分子。

表4. 氯乙烯的潜热的估定值

温度， °C	蒸汽压曲線的斜率， 厘米汞柱/°C	潜 热，卡/克	
		由克拉珀龙方程式計算	由对应状态計算
-20	25.4	88.4	85.7
-10	35.4	84.1	84.1
0	47.1	81.2	83.0
10	61.8	79.8	81.7
20	79.7	77.7	80.2
30	100.2	76.2	78.5
40	124.0	73.2	76.6
50	151.0	70.1	74.4

VI. 粘度

Dow 化学公司^[6] 所测得的粘度是：在-20°C时为2.81 毫泊 (millipoise)，在-10°C时为2.63 毫泊。

VII. 折光率

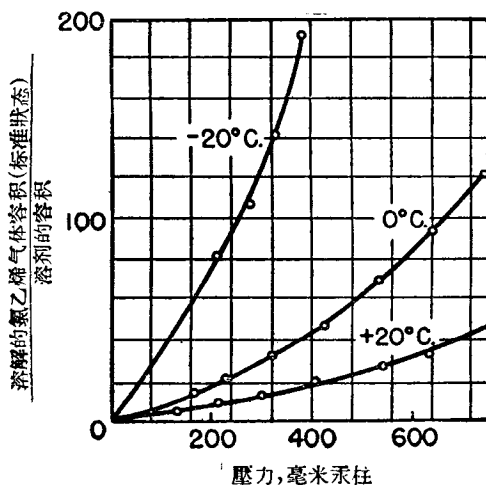


圖2. 氯乙烯在煤油中的溶解度

計算 15°C 时液体氯乙炔在 D 線下的折光率是 1.38^[6]。此外並無其他關於液态或气态氯乙炔折光指数的数据。

VIII. 溶解度

氯乙炔溶於普通有机溶剂中。奇萊夫 (Kireev) 和罗曼楚克 (Romanchuk)^[16] 曾測定氯乙炔在五種有机溶剂中的溶解度。这五種溶剂是：煤油 (沸点 140—250°C) (譯註：原文应譯石油馏分，譯者根据表及圖更改)；1,2-二氯乙烷 (沸点 83.2—83.4°C，密度 20°/4°，1.2499)；97% 乙醇；一种重石腦油 (heavy naphtha) 約含等量的烯烴、芳香烴和环烷烴 (沸点 150—250°C)；一种未經鑑定的油。測定的結果列於表 5，並以曲線圖示於圖 2 和圖 3。

表 5. 氯乙炔的溶解度

压力。 毫米汞柱	溶於每單位体积中的气体体积 (气体在标准狀況下)						
	煤 油			二氯乙烷	乙醇	重溶剂	油
	-20°C	0°C	25°C	0°C	0°C	0°C	0°C
760	—	125	40	—	—		—
700	—	110	37	—	—		—
600	—	85	31	—	—		60
500	—	62	25	—	—		44
400	—	43	19	106	47	67	33
300	125	20	13.5	76	33	48	24
200	77	18	9	48	22	28	16
100	37	8	4.5	24	10	13	8

IX. 可燃限度

在空气中的可燃限度是 4.0—21.7% (容积計)^[13]。

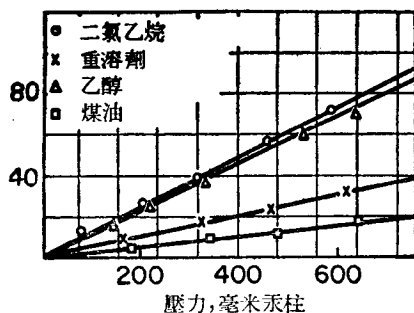
X. 光譜

許多人曾經研究过氯乙炔的綜合散射光譜和紅外線光譜。最确实可靠的是托金頓 (Torkington) 和湯姆生 (Thomson)^[24] 所得的紅外吸收光譜的結果，茲节录於表 6。

XI. 电离势

薩頓 (Sugden)、华尔斯 (Walsh)、和普萊斯 (Price)^[22] 曾測定氯

溶解的气体氯乙烯容积(标准状态)
溶剂的容积



溶解的气体氯乙烯容积(标准状态)
溶剂的容积

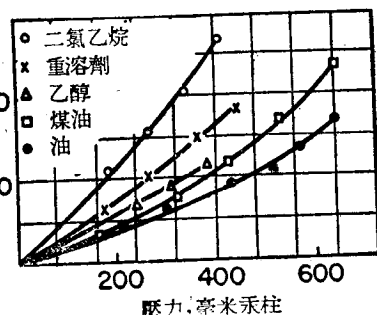


圖 3. 氯乙烯在各种溶剂中的溶解度

表 6. 氯乙烯的振动频率

振 动 种 类		额 率
平 面 的		
C—H 延伸	γ_1	3030
C—H 延伸	γ_2	3080
C—H 延伸	γ_3	3130
C—C 延伸	γ_4	1610
C—Cl 延伸	γ_5	724
C—Cl 变形	γ_6	395
CH ₂ 变形	γ_7	1370
CH ₂ 变形	γ_8	1030
CH ₂ 变形	γ_9	1280
CH ₂ 扭转	γ_{10}	622
非平面的		
C—H 变形	γ_{11}	895
C—H 变形	γ_{12}	940

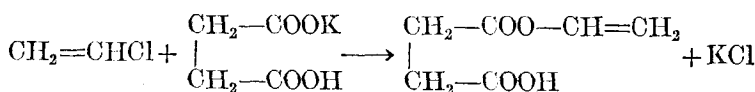
乙烯中双键的 π 电子的电离势。测得的数值是 9.95 伏特。

四、化学性质

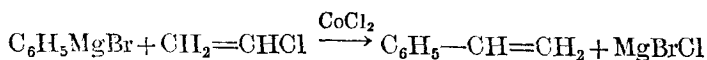
氯乙烯有两个官能团：氯原子和双键。和其他连接在双键碳的卤素原子一样，氯乙烯中的氯原子较比相当的饱和卤化烃的卤原子不活泼。这种不活泼的性质很明显；氯乙烯不能和镁作用生成格利那尔(Grignard)试剂，乙烯基的格利那尔化合物迄今尚未制成。根据斐塞(Fieser)和斐塞(Fieser)的解释^[11]：由于这种氯原子的不活泼，氯乙烯才可以由 1,2-二氯乙烷脱除一个氯化氢分子而制成。氯乙烯对于脱除氯化氢反应的抵抗力很大，所以能防止氯乙烷脱除第二个氯化氢分子而生成乙炔。有关双键的反应则较之氯原子的反应为多。

I. 有关氯原子的反应

当氯乙烯和有机酸取代衍生物的盐类一同加热时，即产生乙烯酯和金属氯化物^[7,9]。例如氯乙烯和丁二酸氢钾在甲苯中加热至 100—130°C 则生成丁二酸一乙烯酯



卡拉希(Karash)和福克斯(Fuchs)^[14]使氯乙烯与芳族和芳脂族的格利那尔试剂(Grignard Reagents)，例如溴化苯基镁，溴化萘基镁，溴化苄基镁等缩合。反应是在金属卤化物例如二氯化钴的催化作用下进行。



在此反应中，催化剂的用量是 5% (克分子计算)，苯乙烯的产率是 50—75%，同时生成少量的联苯和聚合的烃类。

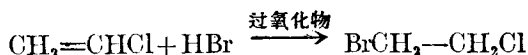
II. 有关双键的反应

氯化氢加成于氯乙烯生成二氯乙烷。韋柏特(Wibaut)^[28]发现，在某种金属盐类例如三氯化铁存在时，HCl 才能够在气态下加成于氯乙烯，但仅生成乙叉二氯(1,1-二氯乙烷)。没有过氧化物存在时，溴化氢之加于氯乙烯是依从马尔考夫尼考夫定律(Markownikoff's

rule)的,故生成 1-氯-1-溴乙烷^[15]:



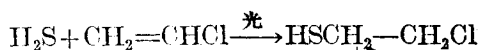
沒有抗氧剂或有过氧化物存在时,則鹵原子加在另一碳原子上而生成 1-氯-2-溴乙烷:



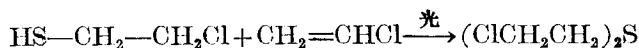
同一研究者使 HI 加於氯乙烯,虽在过氧化物的存在下,仍生成 1-氯-1-碘乙烷:



在波長約2800Å的紫外線的影响下,硫化氢可以加於氯乙烯^[26],主要的生成物是 2-氯乙硫醇:

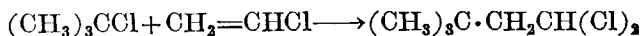
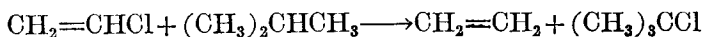


在这种情况下,有一种很易使皮膚起 泡的副 产品生成,它被臆断为 β,β' -二氯(代)二乙硫(芥子气):



此反应的进行是將氯乙烯和 H_2S 封密於一管中,然后曝露於汞弧光下,混合产物的总产率是 70—80%。

什麦玲(Schmerling)^[20]以無水三氯化鋁为催化 剂使 数种饱和 烴和氯乙烯化合。例如和異丁 烷化合生成 1,1-二氯-3,3-二甲(基)丁 烷和少量叔丁基氯。他提出下列的反应机構:



在 -10°C 下, 1,1-二氯-3,3-二甲(基)丁 烷的产率是 40%, 在 25°C 下的收率是 20%。

什麦玲^[21]又發現饱和的鹵化物亦可以和氯乙烯化合生成二鹵化物。茲举例於下:

