

# 氟化学

卷一

J. H. 席孟斯 主編

科学出版社

# 氟 化 学

卷 一

J. H. 席孟斯 主編

路 之 康 等 譯

J. H. SIMONS  
FLUORINE CHEMISTRY, Vol. 1  
Academic Press, New York, 1950

### 內 容 簡 介

本書譯自1950年美國氟化學權威 J. H. Simons 主編的“Fluorine Chemistry”第一卷。本書各章是由有關方面的學者就近年有巨大發展的氟化學領域的各個分支所作的比較全面而系統的敘述。

1953年，蘇聯科學院通訊院士 И. Л. Кнуляц 等曾將此書譯成俄文出版(書名改為 Фтор и его соединения),並在譯者前言中提到該書內容包括許多有實際用途的表格，對了解氟化學所應該知道的一系列重要結論以及對有機與無機氟化物一些物理與化學性質特征的解釋。這些對進一步發展氟化學是有啟發的。但原書中亦存在着缺點，即在第十章中理論問題的討論未能指出其規律性，並以錯誤的共振理論討論了關於氟代烴類化合物的結構與它們的鍵。此外，本書每章後面所引的文獻只是有關文獻中的一部分。

本書可作為在氟化學領域進行研究或生產的工作者們的參考書籍，以及大專學校有關專業的參考書籍。

Dt31/15

### 氟 化 學 (卷一)

J. H. 席孟斯主編  
路之康等譯

\*

科學出版社出版 (北京朝陽門大街117號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

中國科學院印刷廠印刷 新華書店總經售

\*

1961年5月第一版

1961年5月第一次印刷

(京) 0001—5,000

書號: 2338 字數: 510,000

開本: 850 × 1168 1/32

印張: 19 9/16 插頁: 3

定價: 3.30 元

## 原 序

在过去三十年間关于氟化学的知識与兴趣有非常巨大的进展。由于領域的扩大，以致沒有一个个人能够精通有关氟化学領域中的所有問題。因此本书是由許多作者根据其本身对于氟化学領域中某一部分的特殊学識或显著貢獻而进行編写的。非常幸运的是我們仍有对于迅速成长的这一領域有所貢獻的許多专家。

曾經有过两本关于氟化学的著作，这两本书的作者当时在整个氟化学領域中是第一流的。一本是由 Henri Moissan 編著的，主要内容是有关著者本人的发现；另一本是由 Otto Ruff 編著的，主要内容是有关著者本人及其共同工作者对于这一領域的貢獻。

由已知氟化物的性質，可使我們預料到含氟化合物的数量將較含其他元素的化合物多一些。除惰性气体外，氟与所有其他的元素均可形成化合物，并且与許多元素可形成其分子式或結構式在其他情况下不能存在的稳定化合物。不同类型的氟化合物将在本书的各章中加以描述。由于不揮发的及多数类盐的无机氟化合物的稳定性以及无机氟化物形成盐、絡合物与配位化合物強的傾向使此类化合物的数量变得很大。此外，許多揮发性无机化合物形成了另外一类其他卤素不能形成的化合物。卤素的氟化物、三氟化硼及氟化氢是这种类型化合物中引人兴趣的化合物。因为它们具有特殊性質，故辟为专章。愈来愈多的含氟酸及其盐正逐漸地为人們所了解，其重要性亦日趋增加。因为氟不但可取代任何其他的卤素，并且也可取代任何的羟基，所以許多这一类的化合物的存在是可能的。对于周期表中第四、五、六族元素的含氟酸已很了解，故为它們专辟一章。发现碳与氟及氯所形成的化合物具有特殊用途，通常称之为“氟利昂 (Freons)”。元素氟的制备及性質在战争时期具有相当的重要性，所以都将它們分別以专章叙述。由

于元素氟同碳及有机化合物的作用导致碳氟化合物及一些其他引人兴趣的化合物的发现,对于这一课题将给以特殊的论述。现在碳氟化合物及其衍生物为氟化学中发展迅速的一个分支,并且在许多章中都讨论到关于这些化合物一般可用的资料以及它们的生产方法。碳氟化合物不仅较碳氢化合物的稳定性大得多,并且可形成许多衍生物,故此类化合物的潜在数目将超过有机化合物的可能存在的数目。碳氟化合物与有机化合物的杂化物可能使各该领域化合物的数目有所减少。氟化合物最早用为助熔剂,而近年来的发现又刺激了氟化合物在玻璃及陶瓷工业中应用的兴趣。对于许多氟化物的发现及研究不只协助解决了许多理论化学中的问题,而且也揭露出许多新的理论问题。因此在本书中包括了关于氟化学理论方面的一章。

编者对于许多位著者对本卷所作的努力表示衷心感谢。由于它们综合劳动的结果使有关氟化学的许多方面得到了新的论述,而此书得到的普遍应用将是对他们的最大报酬的一部分。编者希望将氟化学的各个方面按目前的形式加以编排将促使考虑氟化学为具有自己特点的附属学科与作为化学科学中一个重要部分。

J. H. Simons

State College, Pennsylvania

1950年7月

# 目 录

原序	i
第一章 不挥发性的无机氟化物 原著者: H. J. Emeléus	1
引言	1
氟化合物的存在	3
离子性氟化物	6
一般制备方法	6
离子性氟化物的一些物理性质	9
离子性氟化物的电化学	13
离子性氟化物的结晶化学	14
碱金属及铍的氟化物	25
铜、银及金的氟化物	29
铍及镁的氟化物	33
钙、锶及钡的氟化物	35
锌、镉及汞的氟化物	37
氟化铝	39
镓、铟及铊的氟化物	40
稀土元素的氟化物	43
钛、锆、钍及钽的氟化物	45
锗、锡及铅的氟化物	49
钋、铈(钶)、钷及镨的氟化物	51
砷、锑及铋的氟化物	53
铈、铈、钨及铀的氟化物	55
超铀元素的氟化物	60
锰、锆及镱的氟化物	61
铁、钴及镍的氟化物	64
铂金属的氟化物	69
参考文献	72
第二章 挥发性的无机氟化物 原著者: A. B. Burg	78

引言 .....	78
氟及氮的氟化物 .....	83
硫、硒及碲的氟化物 .....	91
磷、砷、锑及铋的氟化物 .....	98
硅及锗的氟化物 .....	109
副族金属的挥发性氟化物 .....	113
第V副族 .....	113
第VI副族 .....	114
第VII副族 .....	117
第VIII副族 .....	119
参考文献 .....	120
<b>第三章 第四、五、六族元素的氟酸化合物的化学</b>	
原著者: W. Lange .....	128
引言 .....	128
第四族元素 .....	129
氟硅酸 .....	129
六氟硅酸 .....	129
氟硅酸盐 .....	135
氟硅酸烷酯 .....	140
第五族元素 .....	140
氟亚磷酸 .....	141
氟磷酸及其衍生物 .....	141
一氟磷酸及其衍生物 .....	142
一氟磷酸 .....	142
一氟磷酸的盐类 .....	147
中性一氟磷酸酯 .....	150
氟磷酸单酯 .....	156
一氟磷酸酰胺 .....	158
一氟过磷酸 .....	159
二氟磷酸及其衍生物 .....	160
二氟磷酸 .....	160
二氟磷酸盐 .....	161
酯类化合物 .....	162

硫代二氟磷酸 .....	163
盐 .....	163
酯类化合物 .....	163
六氟磷酸及其衍生物 .....	164
六氟磷酸 .....	164
六氟磷酸盐 .....	165
第六族元素 .....	167
氟磺酸及其衍生物 .....	168
氟磺酸 .....	168
氟磺酸的盐 .....	171
氟磺酸盐、过氧酸盐及氟硼酸盐之间的关系 .....	176
氟磺酸根离子的生物学性质 .....	176
氟磺酸酯 .....	177
有机磺酰氟化物 .....	178
有机胺基磺酰氟化物 .....	180
利用氟磺酸制备其他的化合物 .....	180
参考文献 .....	182
第四章 氟化卤素化合物	
原著者: H. S. Booth and J. T. Pinkston, Jr. ....	191
引言 .....	191
制备方法 .....	192
物理性质 .....	194
化学性质 .....	197
参考文献 .....	201
第五章 三氟化硼	
原著者: H. S. Booth and D. R. Martin .....	203
历史及制备 .....	203
历史上重要合成法的概述 .....	203
可用的近代合成法 .....	204
自硼的卤化物 .....	204
自硼氟酸盐 .....	204
工业合成法 .....	204
精制 .....	205



三氟化硼的性质 .....	205
物理性质 .....	205
固态 .....	205
液态 .....	206
气态 .....	207
电子接受体性质 .....	209
配位方式 .....	209
三氟化硼的配位化合物 .....	210
化学性质 .....	216
无机反应 .....	216
有机反应 .....	218
与脂肪族化合物的反应 .....	218
与芳香族化合物的反应 .....	219
催化性质 .....	219
催化作用的理论 .....	219
为三氟化硼催化的反应类型 .....	221
三氟化硼的分析方法 .....	221
参考文献 .....	222
<b>第六章 氟化氢 原著者: J. H. Simons</b> .....	<b>227</b>
引言 .....	227
历史 .....	228
命名 .....	228
制备 .....	228
物理性质 .....	229
其他性质 .....	234
在液体氟化氢中的溶液 .....	235
在液体氟化氢中的导电性 .....	242
在氟化氢中物质的沸点升高 .....	247
氟化氢分子的络合物 .....	248
化学性质 .....	250
氟氢酸(氟化氢水溶液) .....	254
参考文献 .....	259
<b>第七章 氟化氢的催化作用 原著者: J. H. Simons</b> .....	<b>263</b>

历史 .....	263
HF 的性质 .....	264
工艺 .....	265
危险和安全 .....	269
反应的类型 .....	270
氯化作用 .....	270
酰化作用 .....	279
闭环作用 .....	280
重排反应 .....	281
聚合作用 .....	282
酯类化合物和醚类化合物的生成 .....	283
一氧化碳的加成作用 .....	284
磺化作用 .....	285
硝化作用 .....	285
氧化作用 .....	285
助催化剂 .....	286
反应机理 .....	287
优点和缺点 .....	292
讨论 .....	293
参考文献 .....	293
<b>第八章 氟的制备 原著者: G. H. Cady</b> .....	<b>297</b>
引言 .....	297
原理与工艺问题 .....	299
氟的工业制备 .....	312
氟的精制 .....	313
氟的压缩、管理与贮存 .....	314
参考文献 .....	315
<b>第九章 氟的物理性质</b>	
原著者: G. H. Cady and L. L. Burger .....	317
参考文献 .....	320
<b>第十章 氟化学的理论 原著者: G. Glockler</b> .....	<b>321</b>
氟原子 .....	321

氟分子 .....	326
三氟化氟 .....	330
氟化氢单体 .....	332
氟化氢离子 .....	336
氟化氢的聚合作用 .....	340
HF 二聚体的结构 .....	344
碳-氟的距离 .....	347
碳-氟键能 .....	348
活化能 .....	355
键的特性 .....	356
卤代甲烷中的离子共振 .....	358
四卤化碳的共振能 .....	360
偶极矩 .....	361
结构问题 .....	362
拉曼光谱及红外光谱 .....	364
热力学性质 .....	365
参考文献 .....	368
<b>第十一章 元素氟对于有机化合物的作用</b>	
原著者: L. A. Bigelow .....	374
引言 .....	374
理论方面 .....	376
仪器设备 .....	377
直接氟化作用 .....	380
碳和碳氢化合物 .....	380
卤素化合物 .....	385
含氧化合物 .....	392
含氮化合物 .....	395
含氟化合物的图表 .....	396
参考文献 .....	400
<b>第十二章 碳氟化合物及其生产</b>	
原著者: J. H. Simons .....	403
引言 .....	403

碳氟化合物的命名原則 .....	406
早期的历史 .....	408
碳与氟間的催化反应 .....	409
最近的历史 .....	411
碳与氟的催化作用——中間工厂規模的研究 .....	412
电化学方法 .....	417
液相的氟化作用 .....	423
参考文献 .....	425

### 第十三章 碳氟化合物的性质以及在战时的发展

原著者: T. J. Brice .....

引言 .....	427
催化氟化法 .....	428
金属氟化物法 .....	430
碳氟化合物的化学性质 .....	435
碳氟化合物的物理性质 .....	440
参考文献 .....	465

### 第十四章 碳氟衍生物 原著者: W. H. Pearlson .....

引言 .....	469
氟化碳氟化合物 .....	470
溴化碳氟化合物 .....	475
碘化碳氟化合物 .....	477
碳氟烯类化合物 .....	478
碳氟羧酸类化合物 .....	485
酰胺类化合物 .....	488
酮类化合物 .....	489
醇类化合物 .....	491
酯类化合物 .....	493
碳氟类化合物的氧化物及含氟醚类化合物 .....	495
三全氟烷基氨基类化合物及含氟胺类化合物 .....	498
其他的各种氮的化合物 .....	500
硫的化合物 .....	502
全氟烷基取代的芳香族碳氢化合物 .....	503

参考文献 .....	539
<b>第十五章 脂肪族氯氟化合物</b> 原著者: J. D. Park .....	546
引言 .....	546
制备方法 .....	547
有机卤化物或多卤化物与无机氟化物的作用 .....	548
氟化氢对于烯类化合物和炔类化合物的加成作用 .....	556
氟化氢对于醇类化合物的酯化作用 .....	557
热解作用 .....	557
歧化反应 .....	560
Friedel-Crafts 类型的缩合作用 .....	560
其他的作用 .....	560
热化学的数据 .....	560
参考文献 .....	570
<b>第十六章 玻璃工业及陶瓷工业中的氟化合物</b>	
原著者: W. A. Weyl .....	576
历史 .....	576
结晶化学方面的讨论 .....	578
在玻璃及搪瓷中引入氟时所用的化合物 .....	580
用作助熔剂的氟化物 .....	582
用作脱色剂的氟化物 .....	584
含氟的光学玻璃 .....	586
口腔医学用胶合剂 .....	590
含氟的不透明玻璃 .....	590
用氟化物对玻璃进行表面处理 .....	592
用氟化物对光学玻璃进行表面处理 .....	595
参考文献 .....	596
<b>内容索引</b> .....	598

# 附表目录

## 第一章

1. 只能应用氟来制备的金属氟化物	7
2. 离子性氟化物的熔点及沸点	10
3. 氟化物及氯化物的熔点及沸点的比较	11
4. 钠的卤化物的比较	12
5. 碱土金属氟化物的比较	12
6. NaF 与 KF 的分解电势	14
7. 卤素及氧族元素的电负性值	15
8. 卤素及氧族元素的离子半径, $r(\text{\AA})$	16
9. 碱金属氟化物的晶格能与熔点及沸点的比较	17
10. LiF 与 NaF 在水中的溶解度	25
11. 碱土金属氟化物的汽化数据	36
12. 碱金属铝氟酸盐的水溶解度	40
13. Ga, In 及 Tl 的氟化物	41
14. V, Nb, Ta 及 Pa 的氟化物的物理常数	51
15. As, Sb 及 Bi 的氟化物及氯化物的沸点	53
16. Cr, Mo, W 及 U 的氟化物的物理性质	56
17. 钨的氧氟化物	58
18. 铂金属的氟化物	69

## 第二章

1. 简单挥发性氟化物的沸点( $^{\circ}\text{C}$ )	80
2. $\text{SF}_6$ , $\text{SeF}_6$ 及 $\text{TeF}_6$ 的物理性质	93
3. PO 与 PS 的氟卤化物的物理常数	102

## 第三章

1. 氟硅酸盐在水中的溶解度	136
----------------	-----

2. 鈉、鉀及鈹的氟硅酸盐在各种温度下的溶解度 .....	136
3. 一些氟硅酸盐浓溶液在 20°C. 时的溶解度及密度 .....	137
4. 氟硅酸盐溶液的酸度 .....	138
5. $\text{BaSiF}_6$ 及 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 的高解压力(静态法) .....	138
6. 一氟磷酸盐与硫酸盐于 20°C 时在水中的溶解度 .....	149
7. 小动物对不同浓度的一氟磷酸二烷基酯暴露十分钟的死亡结果 ..	153
8. 室温时六氟磷酸盐与过氧酸盐在水中的溶解度 .....	166
9. 碱金属氟磺酸盐的熔点 .....	173

## 第四章

1. 氟化卤素化合物的熔点及沸点 .....	194
2. 液体的密度-温度关系 .....	194
3. 蒸气压-温度关系 .....	195
4. $\text{ClF} + \text{F}_2 = \text{ClF}_3$ 平衡的 $K_p$ 值 .....	196
5. $2\text{ClF}_3 \rightleftharpoons (\text{ClF}_3)_2$ 平衡的 $K_p$ 值 .....	197
6. 卤素-氟化卤素的反应 .....	198
7. 氟化卤素化合物与 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的反应 .....	199
8. 氟化卤素化合物与 $\text{CoCl}_2$ 的反应 .....	199
9. 氟化卤素化合物与无机氧化物的反应 .....	200

## 第五章

1. 固体 $\text{BF}_3$ 的密度及克分子体积 .....	206
2. 三氟化硼的气体密度 .....	208
3. 气态三氟化硼的生成热 .....	208
4. 三氟化硼的键距( $\text{\AA}$ ) .....	209
5. 碱金属硼氟酸盐 .....	213

## 第六章

1. 20 克 $\text{HF}$ 的热容 .....	230
2. 氟化氢液体的粘度 .....	231
3. 无机化合物在液体氟化氢中的溶解度 .....	236
4. 脂肪族碳氢化合物的溶解度, 液体溶解度的重量百分率 .....	240
5. 芳香族碳氢化合物的溶解度, 在 $\text{HF}$ 中重量百分率的溶解度 .....	241

6. 物质在氟化氢溶液中的导电度 .....	243
7. 在 $-15^{\circ}\text{C}$ 时单独的与混合的 KF 同 $\text{H}_2\text{O}$ 在 HF 中的导电度 .....	244
8. 氟化氢在水溶液中的活度系数(自电池测定的) .....	255
9. 氟化氢水溶液在 760 毫米汞柱时的沸点 .....	256
10. 用 HF 表示 $25^{\circ}\text{C}$ 时水与氟化氢的分布 .....	257
11. 氟氢酸在 $25^{\circ}\text{C}$ 时的导电度 .....	257
12. 氟化氢水溶液在 $15^{\circ}\text{C}$ 时的密度 .....	258
13. 氟氢酸在 $0^{\circ}\text{C}$ 时的密度 .....	258
14. 氟氢酸水溶液的热容数据 .....	258

## 第 八 章

1. 电池的电流及电力效率 .....	304
2. 工业用的氟电解池 .....	312
3. 氟化氢在 NaF 及 NaF·HF 混合物上的平衡压力 .....	314

## 第 九 章

1. 氟的物理常数(与其他元素的比较) .....	318
2. 氟的比热 .....	319
3. 密度、介电常数及分子极化与温度的关系 .....	320

## 第 十 章

1. 卤素的电负性 .....	322
2. 卤素的极化度 .....	324
3. 卤素分子及卤素间分子的分子常数 .....	327
4. 氟的离解热 .....	329
5. 卤化氢的分子常数 .....	332
6. 自离子形成卤化氢的生成热 .....	333
7. 卤化氢键的特性 .....	336
8. 等电子系统 .....	339
9. 氟化氢的平均分子量 .....	341
10. 氟化氢的聚合作用(数种 $K$ 及 $i$ 值的分布光谱) .....	343
11. 氟化氢的聚合作用 .....	344
12. 氟碳化物中的核间距离 .....	350



13. 在脂肪族烴中 CC 及 CH 的鍵能 .....	352
14. 碳及硅的四鹵化物的平均鍵能 .....	352
15. 鍵能与离子性 .....	353
16. CF 鍵的估計鍵能 .....	355
17. 鹵化物的离解能 .....	356
18. 鹵化氫的离子特性 .....	357
19. 鹵代甲烷的估計离子共振能 .....	358
20. 四鹵化碳中 CX 鍵的分子常数 .....	360
21. 对四鹵化碳估計的离子共振能 .....	360
22. 鹵代甲烷的偶极矩 .....	361
23. 碳鹵偶极矩的降低 .....	362
24. 全氟丙烯的基本頻率 .....	363
25. 鹵代甲烷的正常振動 .....	364
26. 鹵代乙烷的正常振動 .....	364
27. 特殊的 C—X 振動 .....	365

## 第十一章

1. 第一次由直接氟化作用所制备的含氟化合物,它們不是分析純就是合乎鑑定用的純度 .....	396
--	-----

## 第十二章

1. 鍵能 .....	404
2. 自汞催化的氟与碳的反应中所得的产物样品 .....	414
3. 自氟与碳的催化反应所得到的碳氟化合物的性质 .....	415
4. 应用电化学法辛烷产物的典型分布 .....	422

## 第十三章

1. 碳氟化合物与碳氢化合物凝固点的比較 .....	442
2. 正全氟丁烷的本压密度 .....	442
3. 一些碳氟化合物的表面张力 .....	443
4. 一些碳氟化合物的粘度 .....	444
5. 一些碳氟化合物的介电常数 .....	446
6. 在距离为 1/8 吋两个直径为 0.477 吋銅片間所測定的 60 周波介	