

# 氟化学进展

M. 斯塔塞等編著

科学出版社

54.417  
16

# 氟化学进展

M. 斯塔塞  
J. C. 塔特劳 等編著  
A. G. 沙佩

徐积功 谷珉珉 吳世暉 等譯  
丁新騰 賈韻儀 朱純熙

zk602/05

科学出版社

1963

M. STACEY, J. C. TATLOW, A. G. SHARPE

ADVANCES IN  
FLUORINE CHEMISTRY, VOL. 1

Butterworths Scientific Publications, 1960

### 內 容 簡 介

本书譯自英国 M. 斯塔塞等編著的氟化学进展丛书之第一卷, 包括五篇总结性論文:

(一)叙述氟卤化物的制备方法及其在有机化学中的应用; (二)总结了五十余种过渡金属氟化物与絡合物的制备、性质与结构; (三)叙述了氟硼酸盐类的物理及化学性质, 催化方面的应用及其各种取代产物的制备与性质等; (四)总结合成有机氟化物的电解方法, 具体叙述使用的仪器及操作情况; (五)总结了用高价金属氟化物的各种有机化合物的彻底氟化方法, 包括使用三氟化鈷、二氟化銀、三氟化錳及四氟化鉛等等。

参加本书翻譯工作的有徐积功、谷琨珉、吳世暉、卢兴傑、丁新騰、楊楚權、吳家駿、潘学渊、賈顏仪、孙猛、黃乃聚、朱純熙等。

### 氟 化 学 进 展

M. 斯塔塞  
J. C. 塔特勞 等編著  
A. G. 沙 佩

徐积功等譯

\*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

\*

1963 年 3 月第 一 版

1963 年 3 月第一次印刷

(京) 001—1,950

书号: 2693 字数: 209 000

开本: 850×1168 1/32

印张: 8

定价: 1.30 元

## 緒 言

几年以来，我的同事和我曾迫切地试图编写一本特别着重于有机氟化合物的氟化学教科书。现在，全世界科学家们在这个领域中发表的原始文献其数量之多已经达到了非常惊人的地步，以致于情况几乎是每日在改变，我们觉得目前这项工作已非我们所能胜任。因此，我们决定遵循其他化学分支（例如笔者曾有过一些经验的碳水化合物领域）中所采取的方针，创刊了这部“氟化学进展”丛书。我们希望能使这部丛书国际化，以吸取各国杰出研究者的文章。我们企图逐一报导这门学科中所有主要部门的基本理论上的进展，同时亦想提供一些工业上发展的情况。

今年，氟化学已经成长起来了，关于它的第一次大规模的国际会议已在伯明翰大学举行，会上专门讨论了它的很多方面的进展。同时对氢氟酸的不增长着的要求亦略为注意，它的世界年用量现在可能已经超过 200,000 吨。其中三分之一以上是用在制造碳的化合物以作为冷冻剂和喷射剂。最近芳香族氟化物的发现更将开辟一个广阔的远景。

氟化学已经进入了一个鼓舞人心的阶段，并且亦显示出大有希望的前途。我们希望通过这个出版物能够为在这个领域中的专家和非专家们报导些进展。

Maurice Stacey

英国伯明翰大学 1959, 11, 10

## 目 錄

緒言.....	( v )
氟鹵化物——它們的制备和在有机化学中的应用.....	
.....	W. K. R. Musgrave ( 1 )
过渡金属氟化物及其絡合物.....	A. G. Sharpe ( 34 )
氟硼酸(类)及其衍生物.....	D. W. A. Sharp ( 83 )
合成有机氟化合物的电解方法.....	J. Burdon 和 J. C. Tatlow ( 159 )
有机化合物用高价金属氟化物的彻底氟化.....	
.....	M. Stacey 和 J. C. Tatlow ( 203 )
內容索引.....	( 243 )

# 氟卤化物——它们的制备和 在有机化学中的应用

W. K. R. Musgrave

Chemistry Department, University of Durham, England

引言.....	1
氟碘化物.....	3
五氟化碘的制备.....	4
七氟化碘的制备.....	5
五氟化碘的反应.....	6
七氟化碘的反应.....	10
氟溴化物.....	12
一氟化溴.....	12
三氟化溴的制备.....	13
五氟化溴的制备.....	14
三氟化溴的反应.....	14
五氟化溴的反应.....	19
氯氟化物.....	19
一氟化氯的制备.....	19
三氟化氯的制备.....	20
一氟化氯的反应.....	21
三氟化氯的反应.....	22

## 引    言

最近，氟卤化物在物理化学和无机化学上的应用已经被总结过<sup>[1-3]</sup>，因此这篇文章就专门讨论氟卤化物的制备和它们与有机化合物的作用。直到不久以前它们在有机化学中作为试剂一直是被忽视的，这主要有两个原因：第一，发现者都指出它们有极大的化学活性，好象它们的反应几乎是不可能加以缓和的；第二，氟卤

化物的制备需要元素氟,而氟的生产有很大的困难,所以直到約十五年前只能制备少量的这些化合物。一旦这些制备上的困难被克服了,发现它們是很容易制得純粹,这就有可能比較詳細地来研究它們的反应。依靠在有机化合物直接氟化中所得到的經驗,能使这个研究变得比較容易些,因为它往往能用同样类型的設備和技术。最好是使用軟鋼、黃銅、銅、蒙耐合金或鎳制成的金属設備,用銅管紧密連接或用石油型接头連接起来<sup>[4,5]</sup>。銅和玻璃之間的連接可以用氯丁橡胶垫圈套在玻璃管上;这些垫圈在接头的橄欖头或乳突上和它們的座孔之間是被压紧了。的确,它們的反应亦可以在完全玻璃制的仪器中进行,假如使用的仪器是硬質玻璃又是非常干燥。但是,对于比較活泼的氟卤化物这是不妥当的,因为即使在非常小心地用这些試剂来进行的試驗中,爆炸仍然会发生,并且在玻璃仪器中可能更为严重。引起爆炸的主要原因似乎是由于氟卤化物的聚积和它与有机物質的突然反应,所以大多数实验都在設法避免它。

或許可以推想氟卤化物首先被想到的是作为氟化試剂,因为它們大多数在分子中含有很高比例的氟。显然,若能有一系列的試剂具有不同的氟化能力,又能很容易地儲藏在鋼筒中,这将是非常方便的。因为可以避免需要在实验室中维持一个氟电解槽处在操作状态,同时使用起来亦将比使用元素氟本身方便得多。然而,只能專門引入氟,所以它們的用途很有限。它們最簡單的用途是由于能很容易地和很快地与金属氧化物和氯化物作用生成氟化物;其中金属是在最高价态。这些氟化物能用在一般的氟化方法中。三氟化溴和三氟化氯在这方面特別有用<sup>[6,7]</sup>。当氟卤化物本身被允許直接与有机化合物作用时,它的情况大致可以从在反应混合物中有两种游离卤素同时存在而估計出来。因为实际上还没有足够的事实,所以要归納起来是非常困难的,但是若記住下面的見解可能要被进一步的实验結果所推翻,那末情况就可以概括如下:

(1) 五氟化碘可以把有机化合物中的溴和碘取代为氟,但是

取代氫就不很容易；它不能將碘引入化合物，除非後者是飽和的。

(2) 七氟化碘可以取代氫，因此亦可能取代溴和碘而為氟；但是對它還沒有更多的了解。

(3) 溴和氯的氟化物可以分別地取代氫或者氟以外的任何鹵素成溴和氟，或者氯和氟；因此它們能生成十分複雜的混合物，非常難於分離。

因此，只有當全鹵代有機化合物中的鹵素與氟鹵化物中的第二個鹵素（氟以外的一個）相同時，反應混合物的分離問題才變得相當容易，因為這是唯一的不同於前面所提到的情況，只發生單純的氟化作用。

許多氟鹵化物在有機合成上的應用是來自專利文獻，所以在參考它們的時候必須十分注意，因為經常提出的是一些籠統的主張。常常說所有的氟鹵化物都能用於某一個方法中，但是在給出的例子中好像只試過一種。其他的情況都是一些由作者根據反應或者複雜混合物的分析所作出的推斷，因此很容易引致錯誤。在尋找氟鹵化物於不同的反應條件下所起作用的正確机理上已有了一些進展，雖然還有很多問題尚待解決，但是是一個輪廓正在逐漸地形成，這將使它們有更廣泛的應用。

## 氟 碘 化 物

在四種可能的氟碘化物中，只有五氟和七氟化物是足夠穩定而能單獨存在的。當碘在氟或者三氟化氯中燃燒時，在所發生的火焰的發射光譜中曾經看到一組由一氟化物所引起的譜綫<sup>[8,9]</sup>。這是一組很強的紅色降解譜綫從 4350 Å 一直伸展到 6900 Å。從激發態作 Berge-Sponer 短程外推，所測得的基態一氟化碘的離解能是  $1.98 \pm 0.04$  電子伏或者  $2.87 \pm 0.04$  電子伏，這是取決於在激發狀態中離解產物是激發的碘和正常的氟或者是相反的情況。後一個數值要使一氟化碘比相應的氯和溴的化合物更為穩定，因此較小的數值是正確的。這個工作曾被 Slutsky 和 Bauer<sup>[10]</sup> 批評過，



他們指出这些推論是建立在一個錯誤的数学基础上。他們認為一氟化碘确实是比溴和氯的一氟化物更为稳定，但是事实上，Ruff 和他的同工作者<sup>[11,12]</sup>只能分离出后两个化合物，而不是前一个。

一氟化碘曾被 Haszeldine 和 Kidd<sup>[13]</sup>提出是由二硫化碳和五氟化碘生成三氟甲基亚磺酸碘中的一个不稳定的中間产物，他們認為它能与五氟化物呈平衡状态存在。

瞬时生成的三氟化碘曾經被 Aynsley 等人<sup>[14]</sup>提出过，用来解释 Ruff 和 Braida<sup>[15,16]</sup>所报导的在从元素碘和氟生成五氟化碘时所出現的蓝颜色，同时他們在溶解二氧化碘于五氟化碘时也得到过它。碘在五氟化碘中的溶液呈巧克力棕色，在小心地加入氟时亦可以从它得到蓝色的溶液，即使有极少过量的氟也会使颜色褪去，同时許多使它濃縮的努力也都失敗了。

## 五氟化碘的制备

这个化合物首先相当大量地由 Moissan<sup>[17]</sup>在室温附近将碘在氟气流中燃烧制得。这个制法被 Prideaux<sup>[18]</sup>所証实，同时亦为 Ruff 和他的同工作者<sup>[15,19,20]</sup>

所改进。Ruff 等首先在附有石英冷阱的銅管中进行反应，然后在 $-10^{\circ}$ 和10毫米汞柱压力下从石英仪器中蒸餾出产物。大气压下，它在 $98^{\circ}$ 沸騰，在 $9.6^{\circ}$ 凝固。最近它已由 Schumb 和 Lynch<sup>[21]</sup>用一个将要在后面七氟化碘中叙述的方法制成，同时亦由 Haszeldine<sup>[22]</sup>用所示的仪器(见图 1)制得：

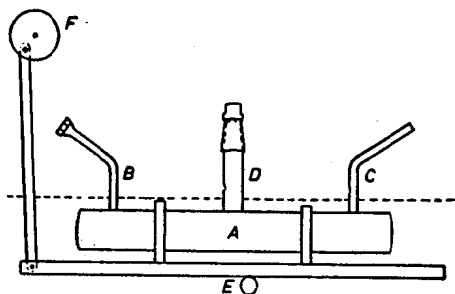
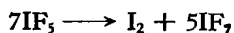


图 1. A 是一根长 15 吋、直径 1 吋的鍍或不銹鋼管，从 D 装进碘粉(300 克)。D 上的罩用多氟或氟氣潤滑剂来潤滑。当安装 A 的平台借偏心輪 F 在支軸 E 上振蕩时水不断地流过 A 的外面。氟(30 克/小时)經過一可伸縮的鋼的鼓風箱而通入 B，五氟化物生成的产率为 90%。振蕩是防止在碘的表面上不断地生成五氟化碘复盖层。反应終了时在 C 能够測出一些氟，当从 D 取出的液体样品是无色时反应就完成了。(轉載 J. Chem. Soc., 3040 [1950])

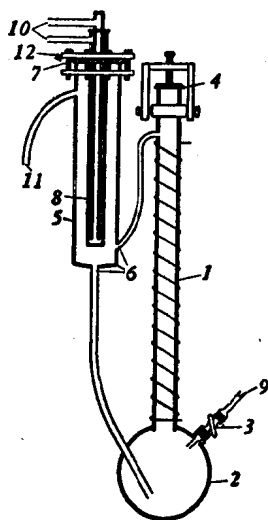
假如氟的供給不方便，那末中等純度的五氟化碘也能由三氟化氯先通过盛在立式的不銹鋼或鎳管中的碘，然后再通过碘与初步生成的五氟化物所构成的溶液而制成。当产物呈无色时反应必須立即停止，因为三氟化氯即使在 70° 温度时仍旧要繼續溶解于五氟化碘中。无色的粗产物必須从同时形成的橙色的三氯化碘晶体中傾析出来，过量的三氟化氯要小心地借加入固体的碘来破坏，直到有游离碘出現为止。最后蒸餾得到五氟化碘，它仍旧会含有微量的氯化碘。

### 七氟化碘的制备

七氟化碘是一个无色带有霉臭的、酸味的气体，能冷凝成无色的晶体，后者在 4.5° 升华，微加压力时在 5—6° 熔融。它首先由 Moissan<sup>[47]</sup> 加热五氟化碘到 500° 而制得，此时碘被游离出来。



但是，生产它的真正功績應該归于 Ruff 和 Keim<sup>[49]</sup>，他們在制备五



- 1 反应柱，24 吋长、7/8 吋直径的鎳管；
  2. 蒙耐合金球，直径 5 吋；
  3. Hoke 閥，手柄；
  4. 軟銅墊盖；
  5. 冷凝室，12 吋长的 2.5 吋銅管；
  6. 鎳管和板；
  7. 聚四氟乙烯墊盖；
  8. Deville 式鎳制冷凝管；
  - 9 氟的入口；
  10. 自来水的入口和出口；
  11. 接在蒙耐合金冷阱上的銅出口管；
  12. 带有 6 个螺絲的鎳夾板。
- (轉載 *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1383 [1950])

图 2. 七氟化碘反应器

氟化物时，注意到还生成一个更易挥发的氟化物。他们最后用了铂制的仪器，在  $250-270^{\circ}$  使所需要的 83% 的氟都吸收到五氟化碘中去。在  $-90^{\circ}$  用泵抽去四氟化硅并分馏剩余物，他们从没有变化的五氟化碘中分离出七氟化物。

制备它的最新仪器(图 2)已经由 Schumb 和 Lynch<sup>[21]</sup>叙述过，他们曾几乎定量地制得。

通过在柱顶的软铜垫盖(4)加入约 100 克碘，或者通过氟的进口(3)加入事先制备好的五氟化碘。假如用的是碘，那末蒙耐合金的烧瓶(2)是冷却到  $0^{\circ}$ ，氟以 0.4 到 0.5 克分子/小时的速度加进去。在这个速度开始时吸收基本上是完全的；当它显著地减小时柱的温度可以升高到  $280-290^{\circ}$ ，烧瓶的温度升高到  $70-80^{\circ}$ ，以增高进入柱的五氟化碘的浓度。同时氟的流速降低到 0.2—0.3 克分子/小时，离开柱子的七氟化碘在冷却到  $-78^{\circ}$  的蒙耐合金冷阱中从过量的氟的气流中被冷凝出来。纯化是靠  $0^{\circ}$  时的分馏异华从一个蒙耐合金冷阱到另一个冷却到  $-78^{\circ}$  的冷阱，同时抽真空以除去较易挥发的杂质。

五氟化碘能在类似的设备中制取，不用冷凝装置，用一个镍慢棒柱(1)而伸入到烧瓶(2)。

## 五氟化碘的反应

因为它是最不活泼的氟卤化物，所以一开始就企图用它来进行有用的反应，不象其他氟卤化物那样第一次和有机化合物之间的实验总是一个定性的化学游戏。Moissan<sup>[17]</sup>似乎发现他所制得的五氟化物要比后来的工作者所制得的更为活泼，因为他用苯和松节油甚至在室温下都得到剧烈的反应。可能是在他的物质中有一些残余的氟，因为 Ruff 和 Keim<sup>[20]</sup>发现这个与苯的反应在温度升高到  $50^{\circ}$  之前并不会变得剧烈。当作用物在室温下混合，并且不时地摇动，温度是不会升过  $35^{\circ}$ ；将它保持过夜以后，主要的产物是碘苯、氟化氢、焦油物和没有反应的五氟化碘。其他亦发现有少量的二碘苯和三碘苯但是没有氟苯和氟碘苯，它们即使生成，也只是非常微量地存在。这些结论是从产物的蒸馏，同时也可从硝化馏分中氟和碘的含量的大致测定推断出来。

其他含氢的化合物，例如醇、醚、醋酸乙酯和丙酮当用五氟化碘处理时，就激烈地作用，常常着火，并且放出氟化氢烟雾。但

是，吡啶是非常穩定，好象會生成一個加合物，后者可能是與那些由吡啶和一氯化碘、三氯化碘<sup>[23]</sup>所形成的，或者和二氧陸環<sup>[24]</sup>所形成的相類似。它有  $C_5H_5O_2 \cdot IF_3$  的分子式，當五氟化碘加到乾燥的 1,4-二氧陸環中去時，它就沉澱下來，呈無色的晶體。這些晶體接觸到空氣立即水解，即使在乾燥器中濃硫酸的上面它亦會這樣。含有五氟化物的這些復合物好象沒有一種是已經被進一步研究過的。

Ruff 和 Keim<sup>[20]</sup> 還研究了五氟化碘與許多多氯和含硫化合物之間的反應。它們都不是激烈的反應，並且全都有脫碘的特性。唯一報導得完全的反應是它與四氯化碳的反應。在一個用水冷卻的玻璃燒瓶中，將足以使它完全轉變成四氟化碳的五氟化碘加到四氯化物中去，搖動燒瓶以防止在反應物之間生成一層氯化碘。數小時後溫度升高到  $35^\circ$ ，那時得到一個沒有說明數量的含有微量二氯二氟甲烷的三氯氟甲烷。產率大概是很少，因為當三氯氟甲烷在鉑制的用來製備七氟化碘<sup>[19]</sup>的儀器中通過沸騰的五氟化碘，再先將所生成的混合物加熱到  $125^\circ$ ，然後到  $225^\circ$ ，只生成很小百分率的二氯二氟甲烷。

當反應改用通氟到緩和沸騰的含有催化量碘的四氯化碳中去時，產生了一個穩定的反應，象一個火焰附在氟的進口端上，同時所有的四氯化碳都轉變成氯氟化合物的混合物，主要包含有三氟和四氟化物。在沒有碘時，溫度高到  $50^\circ$  亦只有很少或者沒有反應，然而當在四氯化碳沸騰時這個混合物就爆炸。在這個反應中碘或許不是作為一個氟的載體，而是作為一個除去任何氟化氯的物質，后者可能是爆炸的引發劑。

Ruff 關於五氟化碘與多鹵化碳之間反應的許多工作，都已在最近幾年被重復和發展了，因此現在有較多的定量的結果。Emeléus 等<sup>[25]</sup>發現五氟化碘在反應中比三氟化溴緩和得多，可用它來氟化多溴和多碘的化合物。在石英燒瓶中溫熱克分子比 3:2 的二溴化碳和五氟化碘到  $90^\circ$ ，三小時後他們得到了產率為 83% 的二溴二氟甲烷和少量的四氟化碳與三溴氟甲烷。

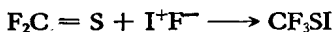
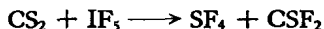
当在硬质烧瓶中将四碘化碳加到五氟化碘中去时，将烧瓶振荡，所用的试剂接近于等克分子比例，一个剧烈的反应几乎立即开始，在  $100^{\circ}$  加热 30 分钟后反应就完成了，气体产物收集在冷却在液态空气中的冷阱中，三氟碘甲烷的转化率超过 75%，因为原料中好象混有碘仿，它就生成三氟甲烷作为一种杂质。企图用降低五氟化碘对四碘化碳的比例和缓慢地加入五氟化碘来得到二氟二碘甲烷和一氟三碘甲烷都没有成功。有趣的是在这些反应中显然缺乏自由基，因为没有产生在分子中含有两个或者更多个碳原子的化合物。在这一方面，这些结果与 Simons, Bond 和 McArthur<sup>[26]</sup> 的不同，他们应用了非常相似的反应条件，用五氟化碘来处理四碘化碳；但是反应在一个铜的器皿中进行，他们只分离到六氟乙烷。尽管提出所用的最高温度是  $90^{\circ}$ ，但是好象这个反应混合物一定要在某一阶段中达到一个比这个更高的温度，因为 Emeléus 等在铜制的仪器中重复工作时仍旧得到三氟碘甲烷为主要的产物<sup>[27]</sup>。分解三氟碘甲烷成自由基需要  $200^{\circ}$  的温度<sup>[28]</sup>，但是在有铜的存在下，这个可能低一些。Simons 等也卤化过碘仿，得到了一个三氟碘甲烷和二氟碘甲烷呈 15:1 比例的混合物。

Ruff 关于烯炔卤化的工作已经由 Emeléus 和他的同工作者<sup>[25]</sup> 以及 Simons 和 Brice<sup>[29]</sup> 推广。前者从四碘乙烯制得了五氟碘乙烷。这个反应比用四碘化碳更不顺利。五氟化碘一定要在  $0^{\circ}\text{C}$  非常缓慢地加入到烯炔中去以避免爆炸而产生五氟碘乙烷(26%)和四氟乙烯。反应是由缓慢地将温度升高到  $120^{\circ}$  而达到完成；没有高沸点氟碘化物的存在。

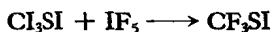
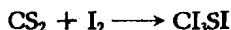
以后的工作者曾经应用了五氟化碘来制备一系列的全氟烷基和全氟脂环碘化物，由一个碘原子和一个氟原子加成到相应的全氟烯炔双键上去，它可以是气相反应，在一个铜管中将反应物混合，并加热到  $200^{\circ}$ ，或在高压釜中采用或不采用惰性稀释剂，加热液体混合物。它似乎很可能生成异构体的混合物，但是在专利中没有列出充分的资料来说明一个清楚的情况。Ruff<sup>[30]</sup> 已经发展

了他在二硫化碳方面的早期工作<sup>[20]</sup>，报导了产物是硫代羧酰氟  $\text{CSF}_2$  和带有分子式  $\text{C}_2\text{S}_3\text{F}_6$  与  $\text{C}_3\text{S}_3\text{F}_6$  的二聚物和三聚物。虽然没有详细的情况，但是这些结果与 Haszeldine 和 Kidd<sup>[13]</sup> 的不相符合，他们发现反应在  $80^\circ$  进行得很慢（5天），但是在  $195^\circ$  于高压釜中就很快（12小时），生成双三氟甲基二硫化物（80%）、四氟化硫（65%）和双三氟甲基三硫化物（7%）。在更高的温度时又有四氟化碳的形成，但是在任何情况下都不能够测得硫代羧酰氟。二硫和三硫化物与从三氟碘甲烷和硫制得的相同<sup>[31]</sup>。

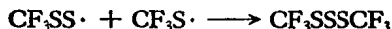
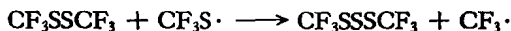
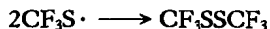
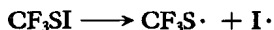
对于这个反应已经提出了两种纯粹假定的机理；它们在产生三氟甲基硫碘化物的方法上有所不同。第一个是以硫代羧酰氟为中间产物，同时它一定要完全作用，加上氟化碘。



第二个是假定有三碘甲基硫碘化物的形成和氟化。



在这些反应中任何一个反应的进行都有一系列的自由基反应随着发生，以给出最终产物。



在这些作者的意見中，Ruff 认为硫代羧酰氟的化合物是亚硫酰氟，它有几乎相同的硫与氟的含量，同时他们发现当五氟化碘暴露于湿气中会含有氧氟化碘，在与二硫化碳作用时就能够产生约为 20% 产率的亚硫酰氟。氧氟化碘必须比五氟化碘优先作用，因为直到它被用完了为止，没有四氟化硫或者三氟甲基硫化物产生。

曾经被充分鉴定的光气的衍生物为一些混合的化合物<sup>[32]</sup>：羧

酰氯氟、羰酰溴氟和羰酰碘氟。这些是由适当的氟化卤素， $\text{ClF}$  或者  $\text{ClF}_3$ ， $\text{BrF}_3$  或者  $\text{IF}_3$  作用于一氧化碳而制成。第一个最易于形成(常压和低温)，而且产量亦比碘氟化物好，后者在室温和 120 大气压下，8 天只形成 12% 的产率。它非常不稳定，在沸点( $23.4^\circ$ )时就要分解，放出碘。所以在有机合成中很可以利用这些化合物中卤素的不同的反应性能，特别是因为它们毒性只有光气的 10%。

所有的氟化卤素与不同形态的碳在各种温度下的反应是已经研究过了，产物看来是依赖于特殊的反应条件。有一个例子<sup>[3]</sup>指出在七种已知的氟化卤中，五氟化碘产生最好的结果。可是它只叙述了五氟化碘、三氟化溴和三氟化氯的实验。这个反应大概主要是作为一个制取四氟乙烯的方法来研究的。碳已和氟化卤在一个至少  $1500^\circ$  温度下作用，较好的技术是在碳极电弧的电极上进行反应，那里的温度在  $2500-4000^\circ$  左右。能否分离出相当数量的产物完全取决于反应混合物中迅速除去过量的氟化卤，在五氟化碘的情况下这是非常简单，只要在一  $78^\circ$  冷凝就行了。有机物是被冷凝在液氮冷阱中，它包含有 25% 的四氟化碳、20% 的四氟乙烯、10% 的六氟乙烷、20% 的三氟甲基碘化物与 25% 的羰酰氟。

## 七氟化碘的反应

这个化合物好象比五氟化碘更加活泼些。Ruff 和 Keim<sup>[19]</sup> 曾经用它对碳氢化合物、吡啶和多氯化物进行了许多定性的试验，得到的结论是它作用起来好象三氟化氯。但是，这个工作不是定量的，唯一对七氟化碘进行过详细研究的是 Schumb 和 Lynch<sup>[21]</sup>，因为他们试验了它与二氯二氟甲烷和三氟氯甲烷的反应，所以能够对这个试剂与五氟化碘和氟进行比较。可惜这些甲烷的衍生物是如此稳定，甚至在反应活性方面有很大的变化亦不能表现出来，而且从这个工作亦很难得出任何肯定的结论。所用的仪器见图 3。反应在  $400^\circ$  以下的温度进行，高于这个温度，七氟化物就开始

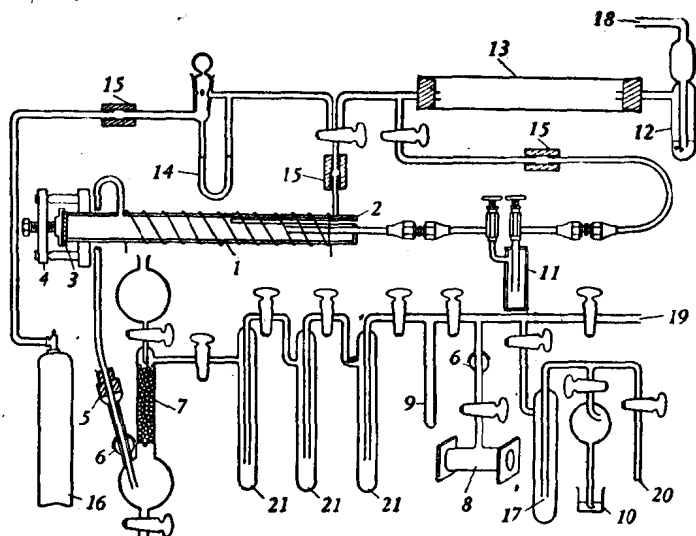


图3. 七氟化碘与某些氟利昂反应的仪器

1. 反应器, 12吋长的 10吋镍管; 2. 热电偶; 3. 聚四氟乙烯密封; 4. 黄铜腕式夹子; 5. 铜衬硬质玻璃的接头(一般封闭); 6. 硬质玻璃球形接头 S18/9; 7. 盛满硬质玻璃球的氢氧化钠洗涤塔; 8. 硬质玻璃缸外接管, 附有溴化钾窗口; 9. 刻度管用来估计氟利昂的产率; 10. 水银封; 11. 盛有七氟化碘的蒙耐合金冷阱; 12. 氮的硫酸计泡计; 13. 五氧化二磷干燥管; 14. 氟利昂流量计; 15. 連結硬质玻璃和铜管的橡皮管; 16. 氟利昂钢筒; 17. 液氮冷阱; 18. 氮气进口; 19. 接水银压力计; 20. 接真空泵; 21. 分級冷阱。 (轉載 *Ind. Eng. Chem.* 42, 1383 [1950])

很明显的离解, 成为五氟化物和氟。反应管中衬有铜的衬里, 在这些条件下, 七氟化碘完全不与三氟氯甲烷作用。与二氯二氟甲烷则很少转变成为三氟氯甲烷, 但是对铜有相当的作用。当铜被除去, 而且温度在  $350^{\circ}$  左右时, 即得到转化率 4—9%, 它是按所用的七氟化物计算。在同样的条件但是有氟化汞的存在时, 转化率就升高到 60—70%。在相似的条件单单氟化汞也能促使它转化, 然而产量是要比七氟化碘也存在时低一些。

在五氟化碘方面没有一个绝对类似的工作可与这个比较, 但是 Ruff 和 Keim<sup>[20]</sup> 在  $225^{\circ}$  时能够转化很小一部分的三氟氯甲烷为二氯二氟甲烷, 因此我们能够得出结论: 这个试剂在不用催化剂



时也是不能将二氯二氟甲烷轉变成三氟氯甲烷的。

用氟在  $250^{\circ}$  附近和一个汞催化剂的存在下, Simons 等<sup>[26]</sup> 从二氯二氟甲烷得到了好象几乎是理論产量的三氟氯甲烷, 因此, 毫无疑问在氟化汞存在下, 氟是比较优越的。

Schumb 和 Lynch 注意到在用这些试剂和催化剂中的任何一个来氟化任何部分氟化了的甲烷以制备四氟化碳的困难。当需要四氟化碳时, 原料应该用四氯化碳。关于这一点, 他們的解释的主要基础是四氯化碳(而不是部分氟化的甲烷, 因为后者一定是过于稳定的) 首先形成自由基, 再产生含有多个碳原子的多卤化合物, 这些然后随着氟化而分裂成为四氟化碳。

## 氟 溴 化 物

### 一氟化溴

有三个氟溴化物是已知的, 即一氟、三氟和五氟化溴; 但是它們中間的一个, 一氟化溴, 要分离成純粹状态是太不稳定了。Ruff 和 Braida<sup>[12]</sup> 从溴和氟, 或者更好地从溴和一个其他的氟溴化物制得了它。他們发现, 在  $50^{\circ}$  时它分解成溴、三氟化溴和五氟化溴的反应是非常快和完全, 并且它不能再被檢驗出来。用分級冷凝在一系列温度保持在  $10^{\circ}$  和  $-185^{\circ}$  之間的冷阱中, 他們分离得到了含有不同比例的一氟化物的样品。根据分析蒸气压和密度的数据, 他們估計在  $-120^{\circ}$  的冷阱中盛有一个含有 50% 左右的  $\text{BrF}$  餾分。他們說, 它的气体是紅褐色的, 液体是紅色的, 晶体具有重鉻酸盐的顏色, 熔点大約是  $-33^{\circ}$ , 沸点大約是  $20^{\circ}$ 。

其他物理常数<sup>[24, 25, 8, 10]</sup> 已由光譜的数据中得到, 但是还没有任何企图来制备一个純粹的样品。

这个化合物在有机化学中从来没有被用作试剂。这从它的不稳定性是可以推想得到的。一种无机化学中的应用是很有趣的, 它提供了克服这种困难的方法, 后者也許可能应用在其他の場合中。这就是在用一個三氟化溴和氟的混合物来处理二氧化硫以制