

氟化学

卷 一

J. H. 席孟斯 主編

科学出版社

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

內 容 簡 介

本书譯自 1950 年美国氟化学权威 J. H. Simons 主編的“Fluorine Chemistry”第一卷。本书各章是由有关方面的学者就近年有巨大发展的氟化学領域的各个分支所作的比較全面而系統的敘述。

1953 年，苏联科学院通訊院士 И. Л. Кнуянц 等曾將此书譯成俄文出版(书名改为 Фтор и его соединения),并在譯者前言中提到该书內容包括許多有实际用途的表格,对了解氟化学所應該知道的一系列重要結論以及对有机与无机氟化物一些物理与化学性質特征的解釋。这些对进一步发展氟化学是有启发的。但原书中亦存在着缺点,即在第十章中理論問題的討論未能指出其規律性,并以錯誤的共振理論討論了关于氟代烷类化合物的結構与它們的鍵。此外,本书每章后面所引的文献只是有关文献中的一部分。

本书可作为在氟化学領域进行研究或生产的工作者們的参考書籍,以及大专学校有关专业的参考書籍。

氟 化 学 (卷一)

J. H. 席孟斯 主編
路之康 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

*

1961 年 5 月 第 一 版	书号: 2338 字數: 510,000
1961 年 5 月 第 一 次 印 刷	开本: 850×1168 1/32
(京) 0001—5,000	印张: 19 9/16 插圖: 3

定价: 3.30 元

2K 591/14
12K 591/28

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、铪及钍的氟化物	45
锗、锡及铅的氟化物	49
钒、铌(钶)、钽及钨的氟化物	51
砷、锑及铋的氟化物	53
铟、铊、铊及铊的氟化物	55
超铀元素的氟化物	60
锰、铈及镱的氟化物	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
氧及氮的氟化物	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
第三章 第四、五、六族元素的氟酸化合物的化学	
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
第六章 氟化氢 原著者: J. H. Simons	227
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
第七章 氟化氢的催化作用 原著者: J. H. Simons	263

历史	263
HF 的性质	264
工艺	265
危险和安全	269
反应的类型	270
羟化作用	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
第八章 氟的制备 原著者: G. H. Cady	297
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
第九章 氟的物理性质	
原著者: G. H. Cady and L. L. Burger	317
参考文献	320
第十章 氟化学的理论 原著者: G. Glockler	321
氟原子	321

氟分子	326
三氟化氢	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

第十一章 元素氟对于有机化合物的作用

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

第十二章 碳氟化合物及其生产

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 碳氟化合物的性質以及在战时的发展

原著者: T. J. Brice 427

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質	435
碳氟化合物的物理性質	440
参考文献	465

第十四章 碳氟衍生物 原著者: W. H. Pearson 469

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
三全氟烷基氮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
第十五章 脂肪族氯氟化合物 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
第十六章 玻璃工业及陶瓷工业中的氟化合物	
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
内容索引	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. SF_6 , SeF_6 及 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、鉀及鋇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. BaSiF ₆ 及 Na ₂ SiF ₆ 的离解压力(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氯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 Co_3O_4 的反应	199
8. 氟化卤素化合物与 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 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(Å)	209
5. 碱金属硼氟酸盐	213

第六章

1. 20 克 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 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°C 时单独的与混合的 KF 同 H_2O 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°C 时水与氟化氢的分布	257
11. 氟氢酸在 25°C 时的导电度	257
12. 氟化氢水溶液在 15°C 时的密度	258
13. 氟氢酸在 0°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 $\text{NaF}\cdot\text{HF}$ 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. 氟化氢的分子常数	332
6. 自离子形成氟化氢的生成热	333
7. 氟化氢键的特性	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. 鹵代甲烷的正常振动	364
26. 鹵代乙烷的正常振动	364
27. 特殊的 C—X 振动	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鑒定用的純度	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質	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 吋銅片間所测定的 60 周波介	

电强度	447
7. 在距离为 0.25 吋两个直径为 1 吋的銅半球間所测定的 60 周波介电强度	447
8. 在距离为 0.10 吋棒与 1 吋直径的銅半球間所测定的 60 周波介电强度	448
9. 甲苯与全氟甲苯在紫外光譜中的主要特征	449
10. 碳氟化合物离子的不稳定跃迁	451
11. 在 27°C 时碳氟化合物的溶解度	452
12. 全氟正戊烷与正戊烷相互間的溶解度	453
13. 碳氟化合物的一些热力学性质	454
14. 在一些碳氟化合物中的超声速度	455
15. 一些液体碳氟化合物在 25°C 与 5893 Å 的 Verdet 常数	456
16. 碳氟化合物的物理性质	457
17. 一些碳氟化合物的临界常数	465

第十四章

1. 全氟乙烯的物理性质	480
2. 烷基芳香族与全氟烷基芳香族化合物的沸点	504
3. 碳氟衍生物的物理性质	509
4. 含有碳氟基的化合物的物理性质	519
5. 有关碳氟化合物的物理性质	533

第十五章

1. 几种商品定名为“氟利昂”的化合物的物理性质	552
2. CHClF_2 的热解产物	558
3. 脂肪族氟氯化物	561

第十六章

1. 正硅酸鋅与氟化鋁錳的比較	580
2. 用于研究鋁、鋅、鎂及鈦氟化物搪瓷的成分	583
3. 三种氟化鋁玻璃	589
4. 三种口腔医学用硅酸盐胶合剂的分析	590
5. 二种不透明玻璃的分析	592
6. 数种用于复盖玻璃的氟化物的折射率	595

第一章

不挥发性的无机氟化物

H. J. EMELÉUS

University Chemical Laboratory, Cambridge, England

引言

氟的化学史

现在被大家称为氟石的矿石，从很早的时候就被用作冶金的助熔剂。在这方面它曾为 Basilius Valentinus 于十五世纪末和为 Agricola 于 1529 年在“fluores”的名称下所述及。在十八世纪所应用的名词 Fluss, Flusspat, Glasspat, Fluorite 及 Spath Fusible 均系指同一物质，而在 1670 年 Schwanhardt 曾用氟石与硫酸的混合物来腐蚀玻璃。这个方法逐渐变为人所周知。

进行氟化合物的化学研究最早是在 1768 年，Marggraf 将氟石与硫酸的混合物在玻璃甑中蒸馏而研究其反应。从接受器的馏出物中所析出的白色固体当时被认为是由氟石中分离出的一种“挥发性土壤”，并且一直到 Scheele 在 1771 年重复了 Marggraf 的实验后，才指出与氟石中的石灰相结合的一种酸被硫酸所游离并且蒸馏出来，他称此酸为氟酸(Flussäure)。此时关于此酸的性质还是不明确的，由于它能腐蚀玻璃容器而生成硅氟酸而使这个问题显得复杂。Scheele 所谓的“氟酸”实际上是两种酸的混合物，它们只是在十八世纪后才被区分开，特别是 Gay-Lussac 和 Thénard 将氟石与硫酸的混合物在铅或银的仪器中蒸馏，然后研究馏出物与玻璃的反应，并且这样提供了区别氢氟酸和硅氟酸的关键。

氯的元素性質在 1810 年才被 Davy 指明,但在 Davy 与 Ampère 以后几年的通信中, Ampère 认为从氟石与硫酸所得到的这个酸可能与含有氟和氯的酸相类似。此种看法是被普遍接受并且标志着氟化学历史的轉折点。以后关于氟酸的性質則很少含混,并且由于十九世紀初叶无机化学的普遍发展而促进了对于許多普通金属氟化物的研究和描述。

尽管許多人企图来分离这个元素,但是多年来它仍为人所不知。Davy 最早的实验在理論上是錯誤的,他企图在硫、碳、金或鉑的容器中电解氢氟酸的水溶液,但只成功地进行了水的电解。假如阳极和容器不受到侵蝕,則利用其他的电解质可能得到氟。Faraday 曾研究了熔融氟化物的电解。Knox 电解了熔融的氟化鉛和 Frémy 电解了氟化鈣及氟化鉀等等。此处也可以提到 Gore 进行的熔融氟化銀电解的实验,以及 Moissan 的三氟化砷电解的实验,在此实验中加入氟氢化鉀使之导电。最后所提到的实验和 Moissan 的用无水氟化氢及氟化鉀混合物的成功的实验几乎是在同时进行的。

利用化学反应来制备氟的尝试

在企图利用电解法来制备氟的同时,化学家曾对許多与已知能得到氯相类似的反应进行研究以期得到这个新元素。其中仅有少数是可能部分地成功的,并且失败的主要原因是难于将这个气体分离,而不是錯誤地选择了化学反应。Frémy^[52]研究了汞、銀及鉑的氟化物的热分解反应,当这些化合物在干燥状态时并无結果,但若有水分存在則得到氟化氢。氟化鈾($CeF_4 \cdot H_2O$)及其鉀盐($CeF_4 \cdot 3KF \cdot 2H_2O$)在加热时产生一种与氯气味相似的气体^[113]; PbF_4 及其酸性盐(K_3HPbF_6 及 K_2MnF_5)亦得到相类似的結果^[17]。Moissan 在这方面也进行了許多沒有結果的实验,其中包括含氟化合物的热分解及从誘导綫圈所发生的火花对气体的氟化物,如 SiF_4 , PF_3 , PF_5 , BF_3 及 AsF_3 的作用^[127]。

Davy^[32,33] 和 Aimé^[3] 研究了氟化物(K, Na, Hg, Ag)与氯、