

# XeF<sub>2</sub> 和 KrF<sub>2</sub> 的热催化合成及 KrF<sub>2</sub> 在含氟高能氧化剂 NF<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 合成中的应用

党海军 黄力\* 徐前永 杨瑞甫 张宝川 王德贵\*\* 陆兆达\*\*

(西北核技术研究所, 西安 710024)

本文介绍了一种以氟气和惰性气体为原料合成 KrF<sub>2</sub> 和 XeF<sub>2</sub> 的热催化合成方法并对合成机理和条件作了简单的讨论, 利用合成的 KrF<sub>2</sub> 作为氟化剂合成了含氟高能氧化剂 NF<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, 纯度约为 93%, 其红外光谱和拉曼光谱基本与文献值吻合。元素分析结果表明产品 NF<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 中含 B 5.8% (mass), 自由氟原子含量为 9.95% (mass), 与理论值基本一致, 此结果也间接证明了 KrF<sub>2</sub> 质量的可靠性。粉末状的 XeF<sub>2</sub> 经升华-再结晶纯化后可得纯净晶体产品。

关键词: 合成 热催化 XeF<sub>2</sub> KrF<sub>2</sub> NF<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>

## 引 言

KrF<sub>2</sub>、XeF<sub>2</sub> 的合成是氟化学和惰性气体化学上的一个重要里程碑, 它不仅显示了氟的极强的氧化性, 而且它们作为氟化氧化剂在合成中起着某些难得的作用。KrF<sub>2</sub> 在非水溶剂反应体系中是一种效率很高的氧化氟化试剂, 而 XeF<sub>2</sub> 在一些有机高分子的表面氟化改性等方面则显示出其他氟化试剂不可比拟的优异性能。这两种氟化物最早是用高压脉冲放电方法合成的<sup>[1]</sup>, 后来也用光化学反应法获得成功<sup>[2]</sup>, 但在反应效率或单位产额功耗方面仍不理想。热催化合成是目前最好的一种合成方法<sup>[3]</sup>。另外, 在六十年代初, 人们还认为全氟铵阳离子(NF<sub>4</sub><sup>+</sup>) 盐在室温下不可能以固态存在<sup>[4,5]</sup>, 但很快在六十年代中期 Karl O. Christe 和 W. E. Tolberg 等便分别报道成功合成了 NF<sub>4</sub>AsF<sub>6</sub> 和 NF<sub>4</sub>SbF<sub>6</sub><sup>[6,7]</sup>。在七十年代初成功合成了应用潜力更大的 NF<sub>4</sub>BF<sub>4</sub><sup>[8]</sup>。二十多年来, 人们合成了几十种 NF 盐的化合物, 这些化合物合成方法的总结已见报道<sup>[9]</sup>, 有关它们的应用报道也陆续出现。据了解, 国内目前尚无惰性气体氟化物和全氟铵盐的成功合成的报道, 本实验室利用国外的研究成果, 以 F<sub>2</sub> 和 Kr/Xe 为原料探索了 KrF<sub>2</sub> 和 XeF<sub>2</sub> 的热催化合成, 已经合成出百克级以上的 KrF<sub>2</sub> 和 XeF<sub>2</sub>, 合成出的 XeF<sub>2</sub> 由于含少量杂质呈淡黄色的非结晶固体, 通过纯化可得到纯净的白色晶体。利用合成的 KrF<sub>2</sub> 作氟化试剂, 在无水氟化氢中, 以 NF<sub>3</sub> 和 BF<sub>3</sub> 为原料探索 NF<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 的合成。

\* 收稿日期: 1995-01-26。

\* 通讯联系人。

\*\* 课题负责人。

第一作者: 党海军, 男, 29 岁, 助理研究员, 研究无机氟化物的合成及与其他物质反应动力学。

## 实 验 部 分

### 一. 合成原料、装置和分析仪器

惰性气体 Kr 和 Xe: 武汉钢铁厂生产(纯度 > 99.9%); 氟气从天津理化工程研究院购进, 本实验室纯化(> 99.5%)。NF<sub>3</sub> 和 BF<sub>3</sub> 均系天津理化工程研究院特气中心生产, 电子级, 纯度 99.5%; 无水 HF(AHF) 是山东济南化工厂生产。

红外光谱仪和拉曼光谱仪系美国 Nicolet 公司出品的 Magna 750 型和 Raman 950 型; 原子发射光谱仪系美国 Perkin Elmer 公司出品的 Optima 3000 型; 合成装置是一以铝制的热催化反应器为核心的成套反应装置(见示意图)。

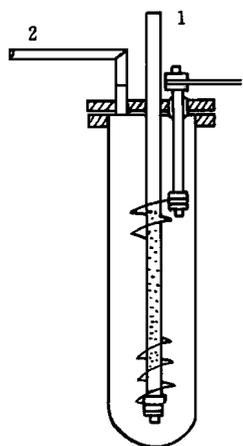


图 1 热催化合成装置

Fig. 1 Thermal-catalytic apparatus

1. fuel inlet; 2. product outlet

### 二. 实验方法

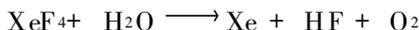
#### 1. KrF<sub>2</sub> 的合成

预先将惰性气体和氟气按一定的摩尔数比例混合, 放置 24 小时以上使之混均匀。合成前先用液氮把反应器冷冻至 -196, 并维持该温度, 然后控制一定的压力将 Kr/F<sub>2</sub> 配气从反应物进料口 1 送入反应器, 调整加热电压使氟气在适当的温度下催化解离并与惰性气体反应合成产物。反应结束后, KrF<sub>2</sub> 可借助其挥发性经由出口 2 冷冻入储存钢瓶中。本装置合成过程可由自动控制系统控制进行。

#### 2. XeF<sub>2</sub> 的合成及纯化

XeF<sub>2</sub> 的合成方法与 KrF<sub>2</sub> 的合成相似, 但 Xe/F<sub>2</sub> 的配气比例与 Kr/F<sub>2</sub> 的不同。合成结束后产物直接从反应器出口倒出。合成的 XeF<sub>2</sub>

含有少量杂质 XeF<sub>4</sub> 等而呈淡黄色, 在与空气接触时 XeF<sub>4</sub> 与空气中的水份反应:



而使部分 XeF<sub>4</sub> 分解, 粗 XeF<sub>2</sub> 在纯化装置中保持于 50-70 温度下, 另一端用 -20 左右的冰盐浴收集 XeF<sub>2</sub> 以使之达到纯化的目的。

#### 3. NF<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 的合成

在配有真空系统及各种真空压力指示仪表的镍歧管上接上带有铝合金接头及阀门的耐腐蚀透明高分子材料试管(反应器), 再连接好无水氟化氢、KrF<sub>2</sub>、BF<sub>3</sub> 和 NF<sub>3</sub> 容器瓶。先对整个系统抽真空, 然后用少量 KrF<sub>2</sub> 钝化反应器及镍歧管, 停放 10-15 分钟再次抽真空。在液氮温度下冷冻 AHF 和 KrF<sub>2</sub> 于反应器中, 将反应器加热至室温, 以使 KrF<sub>2</sub> 完全溶于 AHF。然后将反应器用液氮冷冻, 在液氮温度下分次加入 BF<sub>3</sub> 和 NF<sub>3</sub>(摩尔比例为 1:2), 关闭反应器后加热至室温, 放置一段时间使反应充分进行。注意: 每次加入的 BF<sub>3</sub> 和 NF<sub>3</sub> 量不能过多, 否则将产生过多的氟气而使反应器爆炸。反应后可将未反应的 KrF<sub>2</sub>、Kr 及溶剂 AHF 冷冻于一个空钢

瓶留用或抽除干净,在真空条件下放置过夜,得到一种白色粉状物固体。

#### 4. 产物的分子光谱及元素分析

(1) 在充满干燥氮气的手套箱(称为干箱)中取少量产品与预先干燥的 KBr 混合研磨后压片,测其红外光谱。

(2) 在干箱中取出少量产品于自制的细玻璃管中,测其拉曼位移。

(3) 元素 B 的分析: 取 0.03436 g 的产品溶解在 500 ml 的水中,再取出该溶液 5 ml,稀释至 50 ml(溶液 A)。对此溶液取样,在等离子体原子发射光谱仪上分析,测得 B 的含量为 0.4  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

(4) 元素 F 的分析: 取溶液 A 25 ml 与 25 ml 总离子强度缓冲剂混合后用氟离子选择性电极测得溶液 A 的  $\text{F}^-$  浓度为  $3.6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 。

## 结 果 与 讨 论

### 一. 合成机理

#### 1. XeF<sub>2</sub> 和 KrF<sub>2</sub> 合成机理

合成过程为: 镍催化剂在电加热下其表面温度控制在 740 左右, F<sub>2</sub> 在催化剂的热表面解离后形成 F· 并扩散至反应器壁,在用液氮冷冻着的壁上凝结着惰性气体, F· 与固相的惰性气体分子反应生成产物。这种合成设计照顾到了高温下的 F<sub>2</sub> 的解离和低温下产物的稳定性两个方面。实际的反应体系中包含以下过程:

F<sub>2</sub> 在一定的高温下在气相中可发生热解离



但主要是在催化剂表面发生热催化解离



F· 在扩散过程中可能发生复合



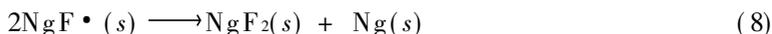
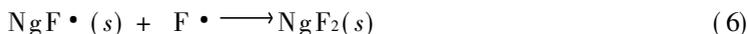
扩散至反应器壁上则或是发生复合



或是与惰性气体 Ng(Ng= Kr 和 Xe) 反应

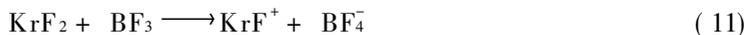


生成 NgF·(s), 后者则有以下几种行为



## 2. $\text{NF}_4\text{BF}_4$ 的合成机理

在无水氟化氢中合成  $\text{NF}_4\text{BF}_4$  的机理已有不少文献报道, 值得一提的还有俄罗斯研究中心库尔恰托夫研究院应用化学物理研究所的无机氟化物实验室在非水溶剂体系中用  $\text{KrF}_2$  合成各种  $\text{NF}_4^+$  盐的工作。在  $\text{AHF}$  中合成  $\text{NF}_4\text{BF}_4$  的反应过程为:



## 二. 热催化反应的合成条件

在热催化反应中, 反应器冷热表面的距离、催化剂表面温度、操作压力和原料气的配比都对 F 原子的生成和反应的产额和进度有很大的影响, 实验表明, 该反应体系在温度 700–800 , 操作压力 3.3–3.9 kPa, 反应器冷热表面距离在 1.0–1.2 cm 的条件下可获得最佳合成效率, 此时原料气的配比以  $\text{Kr}/\text{F}_2 = 1.05/1$ ,  $\text{Xe}/\text{F}_2 = 1.2/1$  为宜。

## 三. 产品的分析

### 1. $\text{XeF}_2$ 的鉴定

纯化后的  $\text{XeF}_2$  和俄罗斯的参考样品的拉曼光谱比较于图 2, 可以看出, 本产品 and 参考样品的拉曼光谱几乎完全一致。

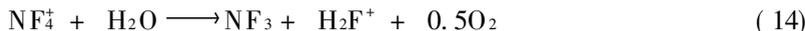
### 2. $\text{NF}_4\text{BF}_4$ 产品分析

#### (1) 光谱分析

图 3 为产品  $\text{NF}_4\text{BF}_4$  的 IR 谱, 可以看出,  $\text{NF}_4^+$  的两个强吸收带 ( $616, 1165 \text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{BF}_4^-$  的两个强吸收带 ( $526, 1040 \text{ cm}^{-1}$ ) 同文献报道基本一致, 但图中还存在不属于  $\text{NF}_4^+$  和  $\text{BF}_4^-$  的吸收带, 这可能是在制样或测量中产品分解造成, 也可能是由于产品中的少量杂质所致。从图 4 可见, 合成产品的拉曼谱同文献值非常吻合<sup>[3]</sup>。

#### (2) 元素分析

$\text{NF}_4^+$  盐的水解已有报道, 水解的方式直接影响水解产物, 如果向  $\text{NF}_4^+$  盐中加入  $\text{H}_2\text{O}$ , 水解反应很快完成, 反应式为:



本工作选用了操作简单快速的氟离子选择性电极法测定了  $\text{NF}_4\text{BF}_4$  产品水解后所形成的氟离子的重量百分比为 9.95%, 结果表明一分子的  $\text{NF}_4\text{BF}_4$  在水解时释放出一个  $\text{F}^-$  (理论  $\text{F}^-$  产额为 10.7%, 与实验值偏差 7%)。用等离子体原子发射光谱仪测定了水解产物中 B 原子的量, 结果表明: 产物中 B 的重量百分比为 5.82%, 与相应的理论计算值 6.1% 相差 4.6%。

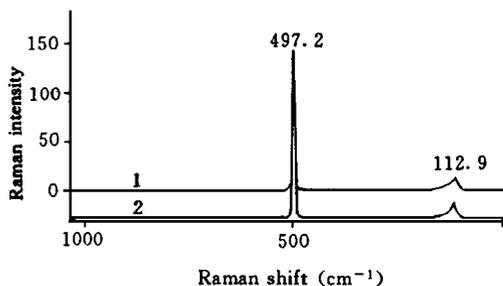


图 2 纯化后的  $\text{XeF}_2$  产品和俄罗斯的参考样品的拉曼光谱的比较

Fig. 2 Raman spectra of  $\text{XeF}_2$  from our laboratory and Russia

1. synthesized; 2. reference

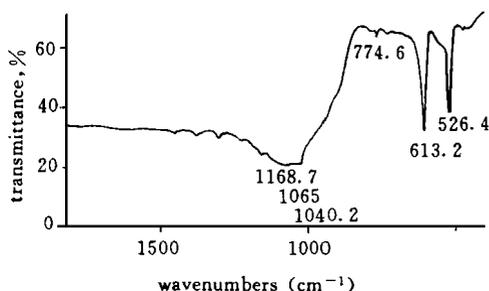


图 3 产物的红外光谱图

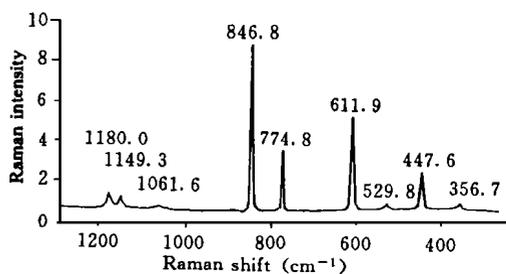
Fig. 3 IR spectrum of  $\text{NF}_4\text{BF}_4$ 

图 4 产物的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectrum of  $\text{NF}_4\text{BF}_4$ 

## 小 结

热催化装置在几次合成中表明具有较好的稳定性和可重复性,合成  $\text{XeF}_2$  和  $\text{KrF}_2$  的产量分别为 250–300 克/小时和 8–10 克/小时,这是因为  $\text{XeF} \cdot$  比  $\text{KrF} \cdot$  有较高的稳定性,并且对于  $\text{Xe}$  来说,竞争反应 (7) 和 (9) 的几率很小,因此合成  $\text{XeF}_2$  的速率较大,而对  $\text{Kr}$  来说,反应 (7) 和 (9) 就占有了相当的比重,造成  $\text{KrF}_2$  的产额很低,且反应进程慢得多。利用  $\text{KrF}_2$  来制备  $\text{NF}_4\text{BF}_4$  的工作在国内尚属首例, $\text{NF}_4\text{BF}_4$  的光谱分析和元素分析表明合成产物的质量与国外产品无差别。本工作用氟离子选择性电极和等离子原子发射光谱仪开展了元素分析的工作,确定了产物  $\text{NF}_4\text{BF}_4$  的纯度,取得了预期的结果。

## 参 考 文 献

- [1] Legasov, V. A., Orlinsky, D. V., Synthesis of  $\text{XeF}$  by a High Pressure Pulsed Discharge, Proceed. of the 12TH Intern. Conference on Phenomena in Ionized Gasws, Eindhoven (Netherland), pl, pp205 (1975).
- [2] Artyuhov, A. A., Legasov, V. A., Makeev, G. N., Palkina, L. A., Smirnov, B. M., Chaivanov, B. B., Photochemical Synthesis of  $\text{KrF}_2$  I. The System of Solid Krypton-Gaseous Fluorine, *Khim, Vis, Energ.*, **11**(11), 88(1977).
- [3] Bezmelnitsin, V. N., Legasov, V. A., Palkina, L. A., Smirnov, B. M., Chaivanov, B. B., *Catalytic Generation of Atomic Fluorine*, Preprint IAE-2804, 16(1977).
- [4] Price, W. C., Passmore, T. R., Roessler, D. M., *Discussions Faraday Soc.*, **35**, 201(1963).
- [5] Wilson, J. N., Paper Presented at the Symposium on Advanced Propellant Chemistry, American Chemical Society, Detroit, Mich., April 1965.
- [6] Guertin, J. P., Christe, Karl O., Pavlath, A. E., *Inorg. Chem.*, **5**, 1921(1966).
- [7] Tolberg, W. E., Rewick, R. T., Stringham, R. S., Hill, M. E., *Inorg. Chem.*, **6**, 1156(1967).
- [8] Goetschel, C. T., Campanile, V. A., Curtis, R. E., Loos, K. R., Wagner, C. D., Wilson, J. N., *Inorg. Chem.*, **11**, 1696(1972).
- [9] Christe, Karl O., Wilson W. W., Wilson, R. D., *Inorg. Chem.*, **23**, 2058(1984).
- [10] Sokolov, V. B. et al., Private Communication

**THERMAL CATALYTIC SYNTHESIS OF KrF<sub>2</sub> AND XeF<sub>2</sub>,  
AND THE APPLICATION OF KrF<sub>2</sub> IN THE SYNTHESIS OF  
FLUORO-CONTAINING INORGANIC HIGH ENERGY OXIDIZER NF<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>**

Dang Haijun Huang Li Xu Qianyong Yang Ruifu

Zhang Baochuan Wang Degui Lu Zhaoda

(*Northwest Institute of Nuclear Technology, Xian 710024*)

The noble gas binary fluorides KrF<sub>2</sub> and XeF<sub>2</sub> were synthesized in large quantity using a thermal-catalytic method, and the reaction mechanism and the operation conditions were discussed. The fluoro-containing inorganic high energy oxidizers NF<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> was synthesized in anhydrous HF solution using KrF<sub>2</sub> as the fluorinating agent with a purity of 93%. The IR and Raman spectra of the products were in good agreement with those reported. The boron content in the NF<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> product determined by ICP-AES is 5.8% (mass), and the F<sup>-</sup> produced by the fast hydrolysis was determined, and it was found that the active fluorine content of the product in the hydrolysis reaction is only 9.95% (mass). The results, which conformed to the theoretical data, confirmed indirectly that the quality of KrF<sub>2</sub> is highly reliable. The pure XeF<sub>2</sub> is colorless crystal, which can be obtained by sublimation-recrystallization process.

**Keywords:** synthesis thermocatalytic XeF<sub>2</sub> KrF<sub>2</sub> NF<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>