

1,2-ジクロロエタンの電解フッ素化

によるフロン類の製造

木 佐 木 尚
真 淵 俊 介
迫 村 寿 男

Preparation of Fluorocarbons from 1,2-Dichloroethane by Electrochemical Fluorination

Hisashi Kasaki
Shunsuke Mabuchi
Toshio Sakomura

1,2-Dichloroethane (I) and trichloromethane (II) and carbontetrachloride (III) as the reference materials of (I), were fluorinated to fluorocarbons in anhydrous hydrogen fluoride by the Simons' electrochemical process.

Total current efficiencies for fluorination of these materials seemed to be fairly low because of the recombination reaction of the generated hydrogen and fluorine, but in our process the high current efficiencies were obtained by following conditions: high temperature, the addition of conductivity agents for the lower cell voltage and the large proportion of raw material which separates into two phases in bath.

Under the optimum condition, the mean total current efficiencies were about 90%, 70%, 50% for the fluorination of I, II and III respectively.

Products obtained from I were C_2F_6 , C_2F_5H , C_2F_5Cl , CF_2HCF_2H , CF_3CFHCl , CF_2ClCF_2Cl , very little CF_4 and some other 4~7 products still unidentified. The number of products obtained from the II and III were seven and four respectively, which were all expected ones by substitution of fluorine for hydrogen and chlorine.

The ratio of fluorocarbons containing less fluorine in each molecule increases gradually with the passage of time at time at higher temperature and higher current density.

We explained such phenomena by solubility tendency from the results of the experiments conducted to find out the solubility of those fluorocarbons in each raw material, i.e. some highly fluorinated products are removed easily from the cell as gases, while a partially fluorinated ones accumulate in the cell.

Products obtained from the I were F_6 compound 8%, F_5 16%, F_4 47%, F_3 and the compounds containing less number fluorine 31%. II gave the fluorocarbons containing F_4 compound 2%, F_3 8%, F_2 19%, and F_1 71%, as for III gave F_4 compound 3%, F_3 7%, F_2 25%, and F_1 75%. These compositions of fions are one of the examples obtained under the conditions as follow: temperature, 10°C; current density, 20 A/dm²; raw material, 200 ml; additive NaF, 6 gr. in 550 ml AHF and amperage 90 Ah.

1. ま え が き

塩素化炭化水素のフッ素化法としてはフッ化水素や金属フッ化物が主に用いられるが一般に低温ではハロゲンがフッ素で置換される傾向が大きいが、しかし電解フッ素

化法では逆に水素が置換されやすいとされているので安価な1,2ジクロロエタン(EDCと略す)からフロンの製造を試みた。類似物質については二・三の特許^{3,4)}がみられるがEDCについてはまだ見当たらないようである。

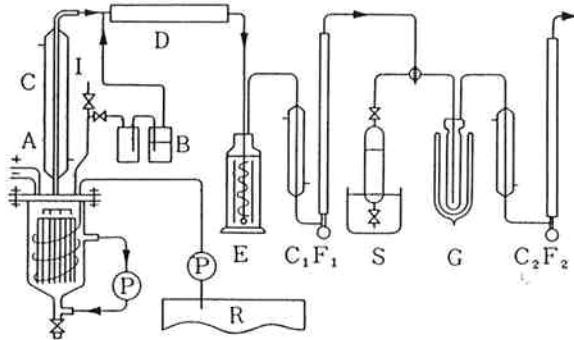
電解法は Simons の方法⁵⁾に従った。EDCは無水フッ酸にほとんど溶けず電導性も非常に小さいので浴のかきまぜや電流密度、その他の条件を変えて生成フロン類の種類や組成をしらべた。生成物はEDCのフッ素置換体で多種類の物質であった。単体フッ素によるフッ素化で多くの例がいられているような不均化による生成物質はみらなかった。

電流密度や温度の高い場合一見ゆるやかな反応となつたので四塩化炭素、クロロホルムについても確めた。

2. 実験方法

2.1 装置 電解ソウは Simons⁵⁾ や 長瀬ら⁶⁾の用いたものとはほぼ同形である。フタの部分に電極、冷却用蛇管、温度計挿入管、試料ならびに無水フッ酸の入口、ガス出口などをとりつけ、ニッケル製の電ソウ本体と組合せて用いた。電極は陰、陽両極ともニッケル板数枚をそれぞれ一組とし、2 mmの間隔で交互に配列したものを小さなテフロンボルトとナットで固定した。陽極の有効延べ面積が0.7, 4, 5 dm²のものをそれぞれの実験条件に応じ適当にとりかえて用いた。なお一部の試験はソウ体に無水フッ酸の出入口をつけ、ポリエチレン製ポンプで循環できるようにした。

図1に電解ソウおよび附属装置の概略を示した。これらの接続はフッ化水素蒸気のあたる所は銅およびポリエ



- A Electolytic cell (made of nickel)
- B Bypass
- C Reflux condenser of AHF ($-20^{\circ}\sim-15^{\circ}\text{C}$)
- C₁, C₂ Const. temperature bath (20°C)
- D Absorber contained NaF
- I Inlet of AHF and sample
- E Gas washing bottle contained about 2N NaOH and 1N Na₂SO₃
- F₁, F₂ Flow meter
- G Trap cooled by liq. oxygen
- R Brain
- S Gas sampling tube
- P Pump

Fig. 1 Experimental apparatus

チレン管で行ったが同図E以後はゴム管であり、器具はガラス製である。

2.2 方法 一般の実験は市販のボンベ入無水フッ酸約700ccを電ソウに入れ予備的に電解脱水したのちEDCを加えて電解した。陽極からフロン類ガス、陰極から水素ガスを発生するが一室型であるから両者とも同一出口より出し、フッ酸凝縮器で無水フッ酸を還流せしめたのちさらにフッ化ナトリウム管で微量を除去した。ガスは亜硫酸ソーダとカセイソーダの混合液で洗ったのち水素とフロン類の合計を石ケン膜流量計で測り、液体酸素でフロン類を固化せしめてさらに水素のみの流速をはかった。

試料のEDCは当社で製造したものをい99.9%以上の純度であった。不純物の主なものは水分である。四塩化炭素、クロロホルムは一級試薬をそのまま用いた。

フロン類の分析はテフロン粉末に Daifl oil No. 3 (ダイキン社製)をつけたカラムを用い、ガスクロマトグラフで行った。各ピークは赤外線吸収セルにとり出して同定を行い、その面積は重量に比例するとして組成を求めた。

3. 実験結果

3.1 無水フッ酸の脱水 試料を加えるに先だち電解によって水その他の不純物を除去するが完全な除去は極めて困難である。本実験では 3 A/dm²の電流密度で浴電圧11Vに達したときをもって予備電解をやめたが浴の比抵抗は約 1k Ω -cmであった。少くも水分は0.1以下になったと思われる^{5, 8)}。しかし電解脱水時における水素発生電流効率は一般に50~60%ていどであり、脱水の進行につれて10%以下になることも珍らしくなかった。短い時間に脱水を完了させるため電流の向きを交互に変える提案もあるが、最初より高い電圧をかけるのがよかった。浴のかきまぜは水素の発生効率をさげる。いいかえれば水素と陽極のフッ素が再結合して水分をはじめとする不純物のフッ素化による除去能率を下げるためと思われる。

予備電解時に発生するガスは水素のほかは二フッ化酸素がほとんどであった。前回の試験から蒸溜で回収したフッ酸の場合は微量ながら六フッ化エタンその他が見られた。一般には少量の水分は関係ないとされている。

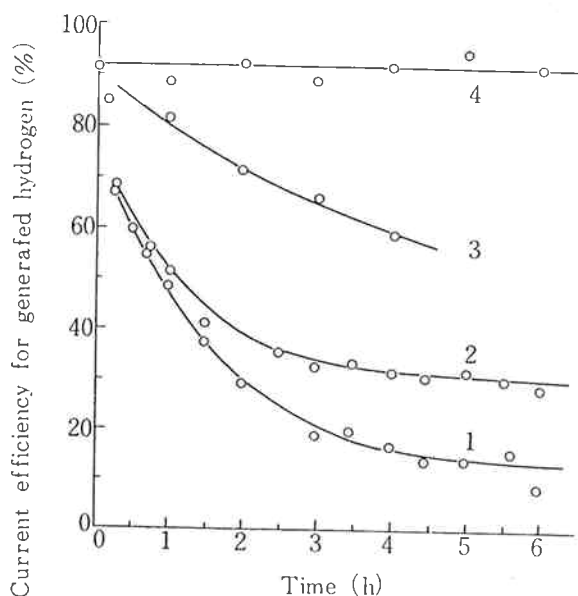
3.2 1,2-ジクロロエタンの電解フッ素化

予備電解のちポリエチレン製ピペットまたは分液漏斗でEDCを添加した。EDCの大部分は底部にたまるが僅かながら溶解度を有し、通電可能な状態になる。

電解により多種類のフッ素化合物が生成するのでフッ

素取支はとりにくい、最大の副反応は水素とフッ素の再結合であると考え水素の発生効率をもってフッ素化反応の総括電流効率とみなしてまずこれの向上につとめた。

3.2.1 電解時間と水素の発生 EDC と無水フッ酸の系は不均一系であるから、かきまぜのない状態では図2に一例を示したごとく総括的フッ素化効率(水素の発生効率と当量)は時間の経過とともに低下した。



No.	Temp. (°C)	Quant. of EDC (cc)	Quant. of AHF (cc)	Stirring
1	-10°	15	700	no
2	0°	15	700	no
3	0°	60	700	no
4	+10°	200	550	with

Fig. 2 Relation of time and current efficiency

図2から温度の高いほど、また同温度では試料を多く加えるほどフッ素化の電流効率は高くなるのがわかる。原因は底部にたまっているEDC相から上部の無水フッ酸相へ試料の拡散する速さが小さい点にあると思われたのでポンプで乳濁状態を保ちつつ電解した結果、時間に関係なく90%でいどのフッ素化効率を保ちえた。

3.2.2 EDC添加量とフッ素化の電流効率

試料添加ののち連続的に電解しつつ2時間後におけるフッ素化の電流効率を示したのが図3である。10°Cでおよそ3.5%, 0°Cで7%, -10°Cで10%以上存在するように加えれば70~80%のフッ素化効率を示すように思われる。

3.2.3 電流密度とフッ素化電流効率 無水フッ酸中にEDCがつねに飽和濃度で存在すれば定常的な電解フッ素化が行えるので40分放置, 20分電解という断続的な

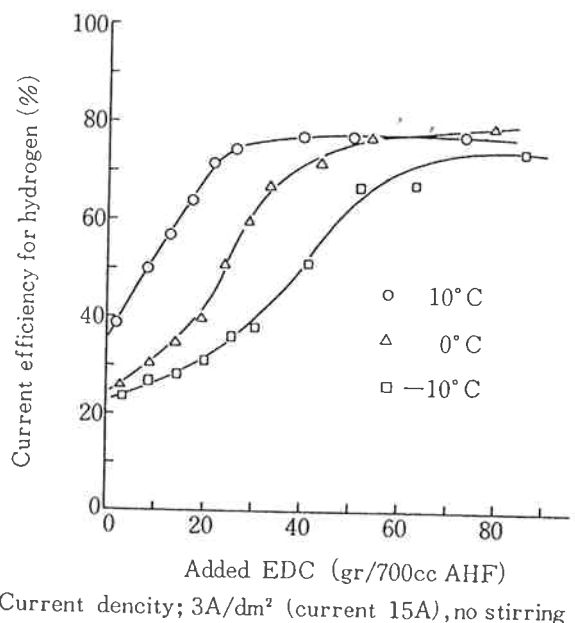


Fig. 3 Relation of current efficiency and EDC concentration

操作で電流密度の影響をしらべたのが図4である。あまり影響はないと言える。高い電流密度はガス発生によるかきまぜの効果も加わると思われるが、連続的な操作でえた値をみるに大きな効果はみられなかつた。

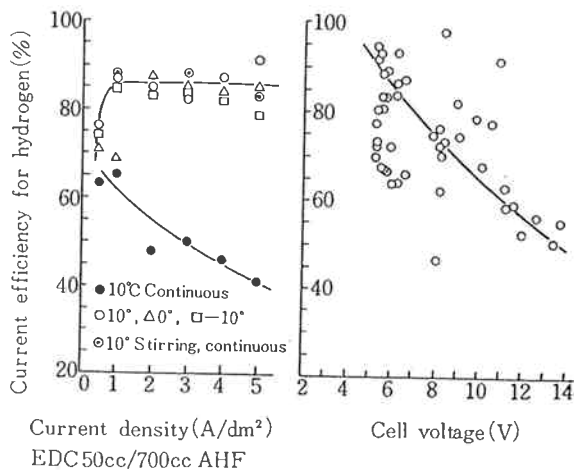


Fig. 4 Current density and total current efficiency Fig. 5 Cell voltage and total current efficiency

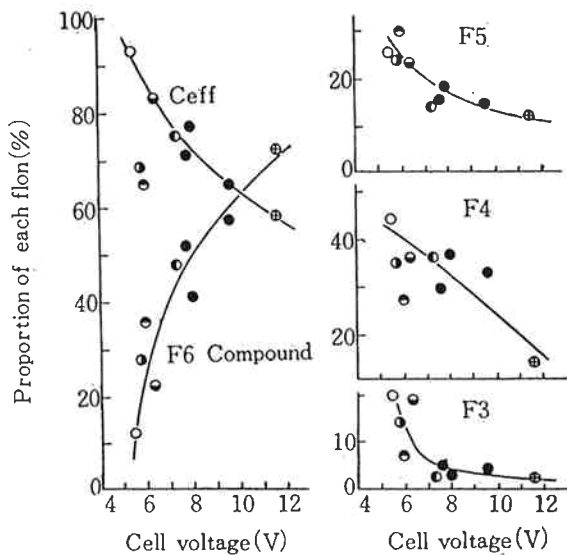
3.2.4 浴電圧とフッ素化電流効率

後述する添加剤のある場合やない場合, 試料濃度, 電流密度, その他いろいろの条件下で実施された記録から浴電圧とフッ素化効率の関係を示すと図5のような相関が見られた。浴電圧が高いほど水素とフッ素の再結合がおこりやすくなると言える。

3.2.5 添加剤の影響 EDCの電解フッ素化は通常、 3 A/dm^2 の電流密度では7~8Vの浴電圧を要し、生成物は六フッ化エタンが大部分である。そこで次の添加剤6種を用い浴電圧ならびに生成物組成の改善を試みた。

良く溶けるもの NaF, KF, LiF, AgF
溶けにくい、不溶のもの CaF_2 , AlF_3

生成物についてはあとでくわしく述べるが、フッ素による置換数3~6箇のものがみられた。図6に浴電圧を横軸にとってそれら生成物の組成を示した。添加剤の種類よりは浴電圧の影響の方が大きいように思える。



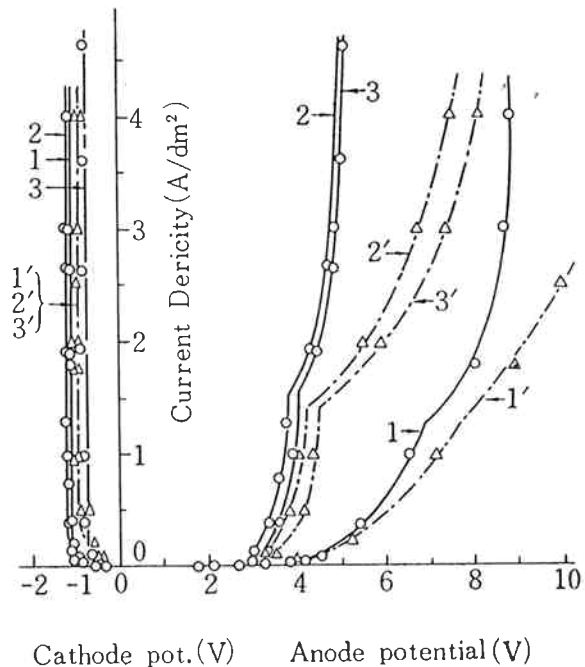
Ceff : Total current efficiency for fluorination
Additives ○ NaF ● KF ● AgF
⊙ LiF ⊙ CaF_2 ⊕ AlF_3
Current density ; 3 A/dm^2
Conc. of additive ; 0.2 mol/l
Temperature ; 10°C

Fig. 6 Additives and composition of products

一価金属フッ化物は浴電圧を下げるのに効果があり、その状態では六フッ化エタンが少く、低フッ素化度の生成物が増加した。金属種類のちがいによる生成物のちがいはとくに認められなかった。ただフッ化銀は陰極に樹枝状の銀が析出し添加剤としては不適當であった。アルカリ金属のフッ化物は陽極の腐蝕が激しく濃度が高くなるとさらにはげしくなった。空気中でとった腐蝕生成物のX線廻析図は $\text{NiF}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ であった。

3.2.6 電流密度と電極の電位 ニッケル棒(直径3mm)を電解浴に入れ、それを基準に陰極および陽極間の電位を、EDCや添加剤のある場合ない場合について測定した結果が図7である。

これらの結果から明らかにEDCは陽極の分極に対する消極剤として作用しているのが認められる。なおフッ



1; Anhydrous HF 700cc + NaF 5.9 gr
2; " " + " + EDC
50cc
3; Same as 2. after 45 Ah (3 A/dm^2)
1', 2' and 3'; Correspond to 1, 2 and 3 without NaF

Fig. 7 Variation of potentials with current density (reference electrode : nickel rod dipped in the cell)

化ナトリウムの添加は電導性を増す点では寄与しているがその他の点での特徴は認めにくい。

渡辺ら¹⁰⁾がフッ酸電解の中温浴で不溶性電極について求めた陽極電位と本系のごとき低温浴のニッケル陽極の電位もその傾向が似ていた。

3.2.7 電解生成物 EDCのフッ化物としてはすべて置換化合物であり、 CF_4 , $\text{CF}_3\text{-CF}_3$, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{Cl}$, $\text{CF}_2\text{H-CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{-CFHCl}$, $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$ などを確認した。単体フッ素との反応で知られているような不均化による生成物質は見当らなかった。残存EDCを蒸溜しても重合物質はみられなかった。

EDCのフッ素化にあたりフッ素による置換数1個から6個の物質を考えることができる。今低次の置換から始めて1) まづ水素を置換しつぎに塩素を行い、2) 同一フッ素数ならまず両方の炭素に分けて与えるという方法をとると異性体も含めて20種の物質が考えられ、その他に炭素間結合の切断による物質6種が考えられる。しかもこれらは沸点の順に並べることができる。上記8種の物質はこの系列における沸点 3.6°C 以下の物質であり

ただ $\text{CF}_3\text{-CFH}_2$ が認められなかっただけである。なおガスクロマトグラフではさらに高沸点の物質数種が微量ずつ存在していたがそれらはフッ素置換数 3 箇以下のものということになる。

電解フッ素化は一般に無水フッ酸の沸点 (19°C) 以下で行なわれるため、高い沸点を有する置換数の少ない物質は浴から気化しにくく、高度のフッ素化を受けて初めてソウ外に出るようになると思われる。この点については溶解度と関連して後述する。

なおフッ素置換によって遊離した塩素は Cl_2 の状態で取り出された。塩酸の形では検出できなかった。一定時間ごとにカセイソーダの吸収ビンを取りかえてその発生速度を測ったが、初期は非常に少く次第に増してきた。しかし次にのべるフロン類の組成からみるに電解初

期に遊離した塩素は浴に溶解しており、蓄積するにつれてソウ外へ出る量の増すのがみられた。

3.2.8 かきまぜの影響 EDC と無水フッ酸を十分混合するため電ソウの底部中央から極板間に浴を噴出せしめつつ乳濁状態で電解した。この場合の大きな特徴は 1) 導電性添加剤がなくても総括的なフッ素化電流効率 (水素の発生) が高い。2) 連続的に電解しても安定した浴電圧でほとんど一定した速さで水素ならびにフロン類の発生が進行する。3) フロン類の組成は再現性がある。4) 部分的にフッ素化されたフロン類の割合が大きくなるなどである。

かきまぜを行いつつ電解フッ素化した時の生成物をフッ素の置換数ごとにまとめて、温度、電流密度の影響を表 1 に示した。

Table 1 Effect of current density and temperature on flons composition

	C.D. ¹⁾ (A/dm ²)			Temp. ²⁾ (°C)			
	1	3	5	- 10°	0°	+ 10°	
Over-all curr. eff. (%)	81	87	83	85	85	88	
Cell voltage (V)	6.2	7.9	8.3	7.2	6.4	6.0	
Generating rate of flons (m.mol/Fr)	85	82	87	60	64	67	
Composition of prod. (wt %)	F 6 compound	30	22	17	38	27	22
	F 5 compounds	31	31	28	27	28	31
	F 4 compounds	31	35	37	26	33	34
	F 3 or less //	8	12	18	9	12	13

1) Temp. 10°C , 50cc. EDC in 700cc. AHF

2) C.D. 3A/dm^2 , 200cc EDC + 6 gr. NaF in 550cc AHF

The values in the table are mean of 6 values measured at every one hour.

電流密度、温度は高くなるにつれてフッ素置換数の少ない物質の増す傾向にある。3 A/dm², 10°C という条件でくらべると EDC 添加量の多い時はフロンの発生速度の小さいのがみられる。これはおそらくフロンが浴中に溶解したためと思われる。

表 2 は個々のフロンについて時間的な組成の変化と極端に電流密度を高くした時の一例を示したものである。炭素間結合の切断による炭素数 1 箇の生成物は CF_4 のみである。常に 1% 以下の割合でしか認められなかったので省いた。

3.3 クロロフォルム、四塩化炭素の電解フッ素化

EDC のフッ素化生成物は種類が多いため、上記の簡単な化合物を用いて今までに得た知見の確認を行った。フ

ッ素置換による生成物はクロロフォルムが 7 種、四塩化炭素は 4 種考えられる。表 3 に示すごとく前者は予想される 7 種だけ存在したが、後者は微量ながら水素を含む物質も見出された。

なおフッ酸凝縮器によって沸点の高いフロンは電ソウにかえり、さらに高度のフッ素化を受けてはじめて外へ出ることも考えられる。凝縮器をつけないでえたフロンの組成も測ったがつけた場合とほとんど差はなかった。EDC についても凝縮器は組成に関係なかった。

表 3 の結果も EDC のフッ素化例 (表 2) と同じように時間のたつほど、また電流密度の大きいほどフッ素化度の低い成分の割合をますのがみられる。ただ総括的なフッ素化の電流効率 (水素の発生) は $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 >$

Table 2 Relation of time and flons composition

Curr. density (A/dm ²)	3 (15A)			20 (20A)		
	88.2% / 66.5 m.mol/Fr			88.5% / 80.2m.mol/Fr		
Amperage (Ah)	15	45	90	15	45	90
CF ₃ -CE ₃	44.0	32.6	25.6	15.6	11.3	8.7
CF ₃ -CF ₂ Cl	19.3	20.0	20.2	16.1	14.3	11.9
CF ₃ -CF ₂ H	8.0	6.0	6.3	6.0	5.3	5.0
CE ₃ -CFHCl	7.1	4.9	5.1	10.1	6.5	5.5
CF ₂ H-CF ₂ H	3.1	3.1	4.3	4.5	4.2	4.8
CF ₂ CL-CF ₂ Cl	8.1	9.3	10.1	13.5	12.7	10.9
CF ₂ CL-CF ₂ H	7.0	12.1	13.1	20.8	23.4	91.5
**Others (4~7 species)	3.4	12.0	15.4	13.4	21.8	31.8

Condition, EDC 200cc. + NaF 6 gr. in AHF 550cc. Cell temp. 10°C, Cell was stirred.

* Mean of 6 values measured at every one hour

**Compounds containing 3 or less number fluorine atom in a molecule

Table 3 Electrolytic fluorination of chloroform and carbontetrachloride

Samples	CCl ₄				CHCl ₃				
	3		20		3		20		
C. D. (A/dm ²)	16.5		49.5		68.6		69.5		
*Ceff. for H ₂ (%)	7.9		32.9		20.1		54.6		
*Gene. rate of flon (m. mol/Fr.)	30		90		30		90		
Amperage (Ah)	7.4	2.8	5.5	2.5	5.9	3.9	1.4	1.5	
Composition. (%)	CF ₄	11.7	7.5	23.4	6.7	6.5	2.7	2.3	6.8
	CClF ₃	(tra.)	(tra.)	(6.1)	(0.9)	2.0	1.2	1.1	1.3
	CHF ₃	56.7	48.1	34.6	24.5	44.2	23.9	18.9	15.3
	CCl ₂ F ₂	(0)	(0)	(1.1)	(0.8)	7.1	3.9	5.3	3.5
	CHClF ₂	24.3	41.5	30.4	64.7	17.9	43.2	41.1	43.6
	CCl ₃ F	(0)	(0)	(tra.)	(tra.)	16.4	21.8	30.0	27.9
	CHCl ₂ F								

Condition AHF ; 550cc, Temp ; 10°C, Cell was stirred.

Sample ; 200cc, Additive ; NaF 6 gr.

* Mean of 6 values measured at every one hour.

CHCl₃ > CCl₄ の順になった。したがってフッ素化されやすさはこれと同じ順序になり、陰極に発生した水素はこれと逆の順序で H₂ + F₂ → 2 HF の副反応を生じやすいと言える。

3.4 生成フロン類の試料に対する溶解性

一般に電解初期に生成するフロンはフッ素化度の進んだものが多く、電流密度や温度の低い方がフッ素化度が大きいという現象がみられる。これは一般の逐次反応や

反応速度の考え方では矛盾するので生成したフロン類の二次的な溶解性をしらべてみた。

液体酸素トラップに固化又は液化したフロンを気化せ

しめ、それぞれのフロンを得た試料に飽和するまで吸収させ、吸収されたガスの組成変化をしらべた結果が表4である。

Table 4 Composition of flons solved in raw materials at 15°C, 1 atm.

1) Absorption of flons in EDC

Flons	C ₂ F ₆	C ₂ F ₅ H	C ₂ F ₅ Cl	CF ₂ HCF ₂ H	CF ₃ CFHCl	CF ₂ ClCF ₂ H	CF ₂ ClCF ₂ H	F ₃ or less
Bp (°c)	-78.1	-48.5	-38.7	-19.2	-12.0	-10.2	3.6	5 up
Orig. gas(%)	29.2	5.0	24.2	1.7	3.4	16.0	11.3	9.3
Absorbed gas (%)	1.4	1.8	2.9	2.8	2.8	40.2	22.5	25.6
Ratio	0.05	0.36	0.12	1.65	0.82	2.51	1.99	2.76

2) Absorption of flons produced from materials in CHCl₃, CCl₄

		CF ₄	CHF ₃	CClF ₃	CHClF ₂	CCl ₂ F ₂	CHCl ₂ F	CCl ₂ F	Raw mate.
into CHCl ₃	Flons								
	*Bp (°c)	-12.8	-82.1	-81.4	-40.8	-29.8	8.9	28.8	61.2 (Bp)
	Orig. gas(%)	3.9	2.9	8.9	7.2	49.2	13.5	14.5	
	Absorbed gas (%)	0.04	0.04	0.16	3.5	37.8	22.8	35.5	CHCl ₃
	Compos. of soln. (%)	≐ 0	≐ 0	≐ 0	1.3	6.8	4.1	6.4	81.5
*°Ratio	0.01	0.015	0.026	0.49	0.77	1.69	2.45		
into CCl ₄	Orig. gas(%)	7.8	—	16.0	—	59.2	—	17.0	Bp. 76.8°
	Absorbed gas (%)	0.3	—	0.9	—	57.6	—	41.2	CCl ₄
	Compos. of soln. (%)	≐ 0	—	≐ 0	—	9.2	—	6.4	84.4
	**Ratio	0.04	—	0.6	—	0.97	—	2.42	

* Boiling point was referred to "Advances in Fluorine Chem." vol 3, p173, 174 (1960)

**The ratios in the table show the values of "absorbed gas %/original gas %."

表4に求めた吸収ガスと原ガス組成の比は溶解度の相対的な大きさを示すことになるが、明らかに沸点の高いフロン(フッ素化の低いフロン)の溶解性が大きい。またEDCから得た炭素数2箇のフロンについては分子内に水素のあるフロンの方が沸点の低いわりに溶解性の大きいのがうかがえる。

無水フッ酸に対する生成フロンの溶解度は互いの極性から考えて小さいと思われる。

これらのことから電解初期に高度のフッ素化を受けたフロンが多いのは低度のフッ素化物が浴(主として試料相)に溶解するのであり、時間がたつにつれて低度のフッ素化物の割合が増すのはそれらが飽和に近づいたためと考えられる。温度が高い場合の状況も溶解度が小さくなるため低フッ素化度の物質がソウ外に放出されやすくな

った結果であると考えられる。電流密度大なる場合については局所的な温度上昇(極板面)も想像されるが、単位体積内のフロン生成速度が大きいから溶解速度をこえた分が電ソウ外に放出されるためと考えている。

4. ま と め

飽和の塩素化炭化水素1, 2ジクロロエタンおよびその参考物質としてクロロフォルム、四塩化炭素を電解フッ素化した結果をまとめると、

1) 塩素化炭化水素は一般にフッ素化の電流効率良好とはいえない。最大の原因は水素のフッ素化、すなわち電解の逆反応である。

2) 総括的なフッ素化の電流効率を高めるには試料を多量に用いること、添加剤を用いて浴電圧を下げるこ

と、かきまぜを行うこと、浴温を高めることなどが効果的である。

3) これらの条件をみたした時の電流効率はEDC約90%, クロロフォルム約70%, 四塩化炭素約50%ていどであった。

4) EDCより得られるフロン類は分子内の水素、塩素をフッ素置換した物質である。確認したものは C_2F_6 , C_2F_5H , C_2F_5Cl , $CF_2H \cdot CF_2H$, $CF_3 \cdot CFHCl$, $CF_2Cl \cdot CF_2H$, $CF_2Cl \cdot CF_2Cl$, CF_4 であるが、その他にフッ素数3個以下の物質数種がみられた。

5) 生成物の組成は電流密度、浴温度が高いほどフッ素置換数の少いフロンが増し、時間の経過につれても同じような傾向がみられた。

6) これらの現象は生成フロンの溶解性に関する実験からフッ素置換数の少いフロンは電ソウ内に蓄積しやすく濃度の高まるにつれて放出される量もふえるためであると考えた。

7) 生成物から判断すれば分子内の水素と塩素では水素の方がフッ素化されやすいようにみえる。これはフッ化物を用いる間接フッ素化よりは単体フッ素化の作用に近いように思われるが、水素を含むフロン類は浴中にとけやすいのでさらにフッ素化を受けることも原因の一つではないかと考えられる。

本研究のはじめに無水フッ酸の取扱いその他で御指導を頂いた信州大学教授小島林平、名古屋工業技術試験所

犬飼鑑、長瀬俊治の諸氏に厚く感謝します。

(昭和39年4月日本化学会17年会・(東京)にて発表。電化誌投稿中)

文 献

- 1) D. P. Joseph, Edcited by J. H. Simons "Fluorine Chemistry" Vol. 1, p523 (1950) Academic Press Inc. Pub. New York
- 2) M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe "Advances in Fluorine Chemistry" Vol. 1. p133 (1960) Butterworth Sci. Pub. London
- 3) B. P. 740,723 (Nov. 16. 1955) B. P. 741,399.(Nov. 30. 1955)
- 4) B. P. 758,492 (Oct. 3. 1955)
- 5) J. H. Simons *et al*, J. Electrochem Soc. **95**, 47, 53, 55, 59, (1949) USP. 2, 519, 983 (Aug. 22. 1955) 日特224, 948 (公告昭31-3660)
- 6) 長瀬, 小島: 工化, **64**, 1397 (1961)
- 7) 雨宮: "ガスクロマトグラフィ" P 48 (1958) 共立出版社
- 8) 宇梶, 陰山: 分析化学, **9**, 604 (1960)
- 9) H. H. Rogers, S. Fvans, I. H. Johnson, J. Electrochem. Soc. **111**, 701 (1994)
- 10) 渡辺, 井上, 吉沢: 電化, **31**, 752 (1963)
- 11) 1) の p139