

*А. В. ПАНКРАТОВ*

# ХИМИЯ ФТОРИДОВ АЗОТА



МОСКВА  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ». 1973

- П 16      **Панкратов А. В.** Химия фторидов азота. М., «Химия», 1973. 264 с. 23 табл., 19 рис., список литературы 420 ссылок.

Монография посвящена химии нового класса неорганических веществ — фторидов азота. Рассмотрены химические константы, структура молекул, термодинамические свойства, реакции и методы синтеза фторидов азота. Разобраны реакции фторидов азота с органическими соединениями, позволяющие синтезировать органофторамины — вещества, относящиеся к новому классу фторорганической химии. Изложена химия солей, содержащих фторазотные катионы.

Монография рассчитана на химиков-неоргаников и органиков, особенно на химиков, работающих в неорганической и органической химии фтора и в области нитросоединений, а также научных работников, инженеров, преподавателей, аспирантов и студентов.

П      0252 104  
050(01) /з      10-73

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
<b>Физические свойства фторидов азота</b>	<b>12</b>
1.1 Экспериментальные данные о физических кон- стантах	12
2. Расчеты	23
<b>Структура фторидов азота</b>	<b>31</b>
2.1 Трифторид азота	31
2.2. Тетрафторгидразин и дифторамина-радикал	34
2.3. Дифторамина	38
2.4 Хлордифторамина и дихлорфторамина	40
2.5. Цис- и транс-изомеры дифтордиазина	45
2.6. Оксифториды азота	48
2.6.1. Фтористый нитрозил	48
2.6.2. Фтористый нитрил	50
2.6.3. Окситрифторид азота	51
<b>Глава 3. Термодинамические свойства фторидов азота</b>	<b>56</b>
3.1. Стандартные энтальпии обра-	
3.2. Энтропии, теплоемкости, и:	
<b>Глава 4. Химические свойства фторидов азота</b>	<b>66</b>
4.1. Термическая стабильность, эксплуатационные свойства фторидов азота:	67
4.2. Трифторид азота	78
4.3. Тетрафторгидразин	85
4.3.1. Термодинамика равновесия $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\text{NF}_2$	85
4.3.2. Реакции тетрафторгидразина	91
4.3.2.1. Дифтораминарование	91
4.3.2.2. Фторирование	113
4.3.2.3. Реакции совместного дифтораминарова- ния и фторирования	

4.3.3. О реакциях тетрафторгидразина, находящегося в колебательно-возбужденном состоянии	121
4.4. Дифторамина	124
4.4.1. Образование аддуктов с дифтораминам	125
4.4.2. О кислотных свойствах дифторамина и ионе $\text{NF}_2^-$	129
4.4.3. Реакции дифторамина	132
4.5. Хлордифторамина	143
4.6. Дифтордиазины	151
4.6.1. Взаимное превращение изомеров дифтордиазина.	151
4.6.2. Реакции дифтордиазинов	156
4.7. Оксифториды азота	159
4.7.1. Реакции фтористого нитрозила и фтористого нитрила	160
4.7.2. Растворы фтористого нитрозила и фтористого нитрила во фтористом водороде	170
4.7.3. Реакции окситрифторида азота	171
<b>Глава 5. Синтез фторидов азота</b>	<b>175</b>
5.1. Основные реакции синтеза	175
5.1.1. Конверсия трифторида азота в тетрафторгидразин	175
5.1.2. Реакция фтора с азидом натрия	178
5.1.3. Реакция фтора с солями аммония	186
5.1.3.1. Фторирование фтористого аммония	187
5.1.3.2. Фторирование хлористого аммония	190
5.1.4. Фторирование мочевины и некоторых аминопроизводных	192
5.2. Термодинамика синтеза фторидов азота из элементов	194
5.3. Методы синтеза фторидов азота	197
5.3.1. Трифторид азота	197
5.3.2. Тетрафторгидразин	199
5.3.3. Дифторамина	201
5.3.4. Хлордифторамина	203
5.3.5. Дихлорфторамина	206
5.3.6. Дифтордиазины	208
5.3.7. Фтористый нитрозил и фтористый нитрил	211
5.3.8. Окситрифторид азота	214
<b>Глава 6. Соли, содержащие фторазотные катионы</b>	<b>217</b>
6.1. Соли фтордиа:	218
6.2. Соли фторааммония ( $\text{NF}_4^+$ , $\text{NH}_3\text{F}^+$ , $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{F}^+$ )	221
6.3. Соли трифтордиазония $\text{N}_2\text{F}_3^+$	231
6.4. Соли оксидифторааммония	235
<b>Приложение</b>	<b>238</b>
<b>Литература</b>	<b>249</b>



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия фторидов азота возникла в конце 50-х годов. После синтеза первых фторазотных соединений началось интенсивное изучение их свойств, что привело к созданию классов простых и сложных неорганических фторидов азота, в том числе ионных фторидов с фторазотными катионами и органофтораминами — органических веществ с группами  $\text{NF}_2$ ,  $\text{NONF}$ . В дальнейшем химия фторидов развивалась с быстротой, характерной для тех разделов науки, которые обеспечивают быстрый прогресс техники.

При рассмотрении свойств фторазотных соединений уместно провести аналогию их со свойствами кислородных соединений азота, так как последние подробно изучены и нашли широкое применение.

Сходство между кислородными и фторными соединениями азота прежде всего объясняется наличием группировок —  $\text{NO}_2$  и — $\text{NF}_2$  (радикалы  $\cdot\text{NO}_2$  и  $\cdot\text{NF}_2$  существуют в равновесном состоянии с веществами  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{N}_2\text{F}_4$ ), которые входят в виде функциональных групп в молекулы как неорганических, так и органических веществ. Практический интерес к обоим классам веществ определяется энергией, заложенной в связях  $\text{N—O}$  и  $\text{N—F}$ .

Химию фторазотных соединений можно представить в виде трех разделов: 1) неорганические фториды азота — соединения, состоящие из атомов фтора, азота, кислорода, водорода и хлора; эти вещества можно называть простыми фторидами азота; 2) неорганические сложные фториды азота — вещества, в которых группа  $\text{NF}_2$  или  $\text{NF}$  связана с каким-либо элементом — серой, сурьмой, алюминием; 3) органические фториды

азота — соединения, в которых группы  $\text{NF}_2$ ,  $\text{NF}$  и  $\text{NONF}$  связаны с органическими радикалами.

Приходится отметить, что из трех этих разделов наиболее развит первый — химия простых фторидов азота, интенсивно развивается третий раздел — химия органических фторазотных веществ и только намечается развитие второго раздела, хотя уже первые шаги в этой области привели к важным результатам — получению солей фторазотных катионов.

Настоящая работа представляет собой первую отечественную монографию по фторидам азота. В соответствии с областью интересов автора книга посвящена преимущественно неорганическим фторидам азота; химия органических фторазотных соединений рассматривается лишь в том объеме, который необходим для описания реакций простых фторидов азота.

При написании монографии большую помощь автору оказали А. Н. Зерченинов, Т. В. Кузнецова, Н. Н. Жданова, Э. М. Шмаева, А. Н. Скачков; при подготовке рукописи к печати многое сделала М. М. Трахтенберг. Всем им автор приносит искреннюю благодарность.

*Автор*

Фторидами азота называются соединения, содержащие связь N—F\*

Первыми представителями класса фторидов азота были фтористый нитрил  $\text{FNO}_2$ , синтезированный в 1905 г. Муассаном и Лебо [1], и фтористый нитрозил  $\text{FNO}$ , полученный тогда же Руффом и Штейбергом [2]. В 1928 г. Руфф открыл трифторид азота  $\text{NF}_3$  [3]; ему принадлежит честь первого исследователя химии фторидов азота [4, 5]. Руфф впервые сообщил также о дифтораминах  $\text{NF}_2\text{H}$  и двухфтористом азоте  $\text{NF}_2$ , которые, как он считал, получались в качестве побочных продуктов электролиза бифторида аммония. Однако эти сведения оказались ошибочными. Предпринимались также попытки синтезировать пентафторид азота  $\text{NF}_5$ , которые остаются безуспешными до сих пор. В целом Руфф многое сделал для развития химии фторидов азота, и приходится только удивляться, как мог этот исследователь выполнять работы со столь сложными объектами на экспериментальном уровне 30-х годов. Однако отсутствие практического применения фторидов азота, трудность их синтеза и экспериментальных работ с ними привели к тому, что химия фторидов азота практически была забыта в течение приблизительно 30 лет. Правда, в 1942 г. ассистент Корнелльского университета в США Халлер осуществил синтез новых фторидов азота — азида фтора и продукта его разложения — дифтордиазина\*\*. Однако работа Халлера, имевшая

---

\* Например, фтористый нитрозил  $\text{FNO}$  — это фторид азота, тогда как нитрат фтора  $\text{FONO}_2$  — фторид кислорода.

\*\* Халлер тогда не знал, что дифтордиазин существует в виде двух изомеров — цис и транс.

целью изучение химии азидов, не была опубликована и влияния на развитие химии фторидов азота не оказала. Поэтому с полным основанием можно считать, что химия фторидов азота как класса веществ берет начало с 1958 г., когда американские химики Кольбарн и Кеннеди [6] сообщили о синтезе неизвестного ранее вещества — тетрафторгидразина  $N_2F_4$  и предложили реакцию, приводящую к его синтезу — конверсию трифторида азота в контакте с акцепторами фтора.

Позже Кольбарн и Джонсон установили способность тетрафторгидразина к равновесной диссоциации  $N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$  [7]. Эти работы были непосредственно связаны с синтезом фторазотных компонентов ракетных топлив и привели к интенсивному развитию химии неорганических и органических фторидов азота.

Вслед за открытием тетрафторгидразина Кеннеди и Кольбарн синтезируют в 1959 г. дифторамина  $NF_2H$  [8] из трифторида азота и мышьяка. Приводя во взаимодействие трифторид азота с мышьяком, Кеннеди и Кольбарн получали тетрафторгидразин в соответствии с открытой ими реакцией конверсии трифторида азота. Однако при этом, вероятно, протекает побочная реакция тетрафторгидразина с арсином, которая и приводит к синтезу дифторамина.

В 1960 г. Петри [9] синтезирует хлордифторамина  $NF_2Cl$  из дифторамина и треххлористого бора. Так же, как и синтез дифторамина из трифторида азота и мышьяка, реакция не имеет значения как синтетический метод, однако она привела к созданию нового вещества.

В 1963 г. Сукорник, Шталь и Гордон [10] синтезировали дихлорфторамина  $NFCl_2$  из азидата натрия и монофтористого хлора.

В 1966 г. две группы исследователей — Бартлет и др. [11], а также Фокс и др. [12] — почти одновременно сообщили о синтезе оксентрифторида азота  $F_3NO$ , хотя заявки на патентование метода синтеза вещества, составленные по неопубликованным работам, еще в 1962 г. были поданы другой группой химиков и к числу авторов вещества следует также отнести Майя и Пилиповича (см. например, [13]). Бартлет получил окситрифторид азота в результате взаимодействия фтористого нитрозила, фтора и фторид никеля [11].

Полученные фториды азота явились родоначальниками класса органических соединений с группами  $\text{NF}_2$  — класса органофтораминов. Обнаружилась способность тетрафторгидразина присоединяться к олефинам, а дифторамина — к карбонильной связи. Эти две реакции оказались настолько перспективными, что привели к получению большого количества органофтораминов.

Группы  $\text{NF}_2$  в органической молекуле меняют свойства вещества. Специфичность свойств органофтораминов выделяет органические фториды азота в новый класс веществ, представляющий собой новый раздел фторорганической химии.

На основе перечисленных выше фторидов азота были синтезированы также неорганические фторазотные производные других элементов — серы, сурьмы, фосфора. Хотя химия неорганических фторазотных производных элементов развита еще недостаточно по сравнению с органической химией фторидов азота, нет сомнения, что со временем фторазотные производные ряда элементов, и прежде всего элементов III — VI групп, будут получены.

Все неорганические фториды азота представлены в табл. 1.

Класс неорганических фторидов азота можно разбить на две группы — простые и сложные фториды азота [14]. К первой группе относятся соединения, которые можно считать производными аммиака, гидразина, диимина, полученными путем замены атомов водорода атомами фтора, хлора или кислорода (соединения 1—12 в табл. 1).

Вторую группу веществ — сложные фториды азота — получают в результате сочетания фторазотных группировок с другими элементами, например серой, сурьмой, мышьяком, фосфором.

Такая классификация, конечно, весьма условна и столь же несовершенна, как несовершенно разделение фторидов азота на неорганические и органические. Например, диформочевина  $\text{NH}_2\text{CONF}_2$  и трифторметилдифторамин  $\text{CF}_3\text{NF}_2$  не внесены в табл. 1, поскольку они содержат атом углерода.

В настоящее время относительно подробно исследованы только простые фториды азота. Список слож-

Таблица 1. Неорганические фториды азота

№	Вещество	Автор, год открытия	°C	°C
1	NF <sub>3</sub>	Руфф, 1928	—129	—208,5
2	NF <sub>2</sub> Cl	Петри, 1960	—67	—190,5
3	NFCl <sub>2</sub>	Сукорник, 1963	—2,5	—
4	NF <sub>2</sub> H	Кеннеди, 1959	—23	—116,3
5	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	Кольбарн, 1958	—74,2	—161,5
6	цис-N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Халлер, 1942	—105,7	—196
7	транс-N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	»	—111,4	—172
8	FN <sub>3</sub>		—	—
9	FNO	Руфф, Штейберг, 1905	—59,9	—132,5
10	FNO <sub>2</sub>	Муассан, Лебо, 1905	—72,4	—166
11	F <sub>3</sub> NO	Бартлет, Фокс, Майя, Пилипович, 1966	—80	
12	NF <sub>2</sub> NO	Кольбарн, Джонсон, 1962	—140 (разл.)	
13	NF <sub>2</sub> —S—NH <sub>2</sub>	Визбоек, Руфф, 1965	—14	
14	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{FSO}_2\text{NF}_2 \end{array}$	Люстиг, Бумгарднер, 1964	—18,2	—110,8
15	(FSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NF	Люстиг, 1964	—	—
16	FSO <sub>2</sub> ONF <sub>2</sub>	Кэди, Люстиг, 1964	—2,5	—130
17	SF <sub>5</sub> ONF <sub>2</sub>	Кэди, Эджерс, 1963	—	—
18	SF <sub>5</sub> NF <sub>2</sub>	»	—17,5	
19	FSO <sub>2</sub> NHF	Роески, 1968	29 (32 мм рт. ст.)	
20	FSO <sub>2</sub> —NF—SF <sub>5</sub>	Роески, 1970	30	
21	PF <sub>2</sub> NF <sub>2</sub>	Смит, Стеен, 1970	—	—
22	(PNF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Мао, Дрезднер, 1959	51,8	26,0
23	(PNF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Юнг, 1959	89,7	28,0
24	N <sub>2</sub> F <sup>+</sup> AsF <sub>6</sub> <sup>—</sup>	Мей, Юнг, 1965	—	200
25	N <sub>2</sub> F <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> <sup>—</sup>	Панкратов, Роески, 1965		(разл.) 100
26	N <sub>2</sub> F <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>—</sup>	Панкратов, 1965		(разл.) —5
27	а) N <sub>2</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup> Sb <sub>3</sub> F <sub>16</sub> <sup>—</sup> б) N <sub>2</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup> Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> <sup>—</sup>	Руфф, 1965		(разл.) 116
28	N <sub>2</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup> AsF <sub>6</sub> <sup>—</sup>	Юнг, Мей, 1965		74
29	NF <sub>4</sub> <sup>+</sup> AsF <sub>6</sub> <sup>—</sup>	Толлберг, Ресник, Гисртин, Кристин, 1966		—
30	NF <sub>4</sub> <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> <sup>—</sup>	Толлберг, Ресник, 1966		270
31	NF <sub>4</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>—</sup>	Росоловский, Шнелль-шников, 1970	—	(разл.) 300
32	NFH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>—</sup>	Гр: Ресник, Баум, 1968		(разл.) 104
33	NFH <sub>3</sub> <sup>+</sup> SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>—</sup>			103

ных фторидов азота пока невелик, а их химия ограничивается в основном методами синтеза. Поэтому в данной монографии рассматриваются лишь простые фториды азота.

Из сложных фторидов азота наиболее исследованы соли с фторазотными катионами. Хотя литература, посвященная этим веществам, немногочисленна, их теоретическое и возможное прикладное значение столь существенно, что химия этих веществ выделена в отдельную главу.

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОВ АЗОТА

Фториды азота представляют собой бесцветные газы со специфическим запахом, напоминающим запахи фтора и двуокиси азота.

Все фториды азота кипят при низких температурах. Атом фтора в молекуле фторида азота резко снижает температуру кипения, что находится в общем соответствии с поведением фторидов. Так,  $N_2F_4$  (мол. вес 104) кипит при  $-74,2^\circ C$ , тогда как  $N_2O_4$  (мол. вес 92) — при  $+11^\circ C$ . В ряду фторидов азота отсутствует корреляция между температурой кипения и молекулярным весом. Особенно резко выпадают из закономерности  $FNO$  и  $FNO_2$  (см. табл. 5), а также  $NF_2H$ , имеющий наименьший молекулярный вес и вместе с тем кипящий выше остальных (кроме  $NFCl_2$ ) фторидов азота. По-видимому,  $FNO$  и  $NF_2H$  в жидком состоянии ассоциированы.

## 1.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТАХ

Физические константы трифторида азота  $NF_3$  по данным разных авторов приведены ниже:

	[16]	[18]	[19]	[20]
$t_{пл}, ^\circ C$	$-208,5$	$-206,6$	$-206,6$	—
$t_{кип}, ^\circ C$		$129,0$	$-129,06$	$-129,06$
		$+0,3$		
$Q_{исп}, кал/моль$		$2876$	$2769$	$2769$
$K_{Тр}$		$19,9$	$19,2$	$19,2$
$Q_{пл}, кал/моль$	—	—	$95,1$	—



Зависимость давления пара от температуры дается следующими уравнениями:

для  $T = -192,1 \div -48,1$  °C [17]

$$\lg P = \frac{662,05}{T} + 1,75 \lg T - 6,6007 \cdot 10^{-3} T - 4,64615$$

для  $T = -187,3 \div -128,6$  °C [19]

$$\lg P = 673,5828 \cdot \frac{1}{T} + 1,869858 \lg T - 0,00783355 T + 4,64615$$

для  $T = -98 \div -129,0$  °C [20]

$$\lg P = 6,77966 - \frac{501,913}{(T - 15,37)}$$

для  $T = -129,0 \div -39,2$  °C [20]

$$\lg P = 4,27264 - \frac{613,330}{T}$$

Наиболее правильными следует считать данные Джери [20], которые внесены в сводную табл. 5.

Зависимость плотности от температуры выражается уравнением

$$d = 2,103 - 3,2994 \cdot 10^{-3} T - 4,675 \cdot 10^{-6} T^2$$

(для интервала температур от  $-195$  до  $-103$  °C).

По данным [20] критическая температура равна  $39,26 \pm 0,10$  °C, критическое давление  $44,72 \pm \pm 0,17$  атм. В работе [20] не описан эксперимент по определению критической температуры; критическое давление определено путем решения уравнения  $\lg P = f(T)$  при  $T = T_{кр}$ .

В связи с тем, что критические параметры  $\text{NF}_3$  являются важнейшими реперными точками при корреляционных расчетах, величины  $P_{кр}$  и  $T_{кр}$  были проверены в работе [21]; при этом данные [20] воспроизвелись.

Константы тетрафторгидразина  $N_2F_4$  по данным разных авторов представлены ниже:

	[24]	[6]	[22]
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$-74,2 \pm 1$	$-73$	$-74 \pm 1$
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$-161,5 \pm 0,5$	—	Около $-162$
$Q_{\text{исп}}, \text{ ккал/моль}$	3,75	3,17	3,17
$K_{\text{Тр}}$	18,8	—	—
$t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$36,2 \pm 0,1$	36	37,5
$P_{\text{кр}}, \text{ атм}$			
эксперимент	$36,6 \pm 0,8$	77	54
расчет*	33,8	16,3	29,7

\* Определено по зависимости давления пара от температуры при  $=T_{\text{кр}}$ .

Кольбарн и Кеннеди [6] впервые определили давление пара, температуры кипения и плавления, критические параметры. Однако они не сообщили ни методов исследования, ни области температур, в которой применима зависимость давления пара от температуры. Аномально низка константа Трутона ( $K_{\text{Тр}}$ ). Критическое давление  $P_{\text{кр}}$  вычислено путем экстраполяции величин  $\lg P$  до критической температуры, хотя область применимости уравнения  $\lg P = f(T)$  не названа.

В компиляционной статье [22] приводится свободная таблица физических констант  $N_2F_4$  без каких-либо ссылок на оригинальные работы.

Шёнфельдер [23] определил давление пара  $N_2F_4$  в интервале температур от  $-155^\circ\text{C}$  до температуры кипения; однако он также не описывает эксперимент.

Сопоставление зависимостей  $\lg P = f(T)$ , приведенных в упомянутых работах, показывает, что три выражения для  $\lg P$  совпадают лишь при одной температуре — температуре кипения. В области как низких, так и высоких температур эти зависимости дают различные значения  $P$ . Так, при  $20^\circ\text{C}$  давление пара по данным работ [6, 22, 23] равно 9240, 15710, 18670 мм рт. ст. соответственно. Значения давления паров тетрафторгидразина при разных температурах (табл. 2) были получены в работах [21, 24].

Для зависимости давления паров (в мм рт. ст.) от температуры предложено уравнение

$$\lg P = 7,0051 - \frac{820,75}{T} \quad (1)$$

Таблица 2. Давление паров тетрафторгидразина [21, 24]

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$		$\Delta P = P_{\text{эксп}} - P_{\text{расч}}$	$\frac{\Delta P \cdot 100}{P_{\text{расч}}}$
	эксперимент	расчет по уравнениям (1), (2)		
—162,21	0,51	0,46	+0,05	+9,8
—146,20	3,49	3,47	+0,02	+0,57
—140,91	6,25	6,31	—0,06	—0,96
—140,82	6,50	6,36	+0,14	+2,15
—135,32	11,31	11,24	+0,07	+0,62
—129,90	18,95	18,89	+0,06	+0,32
—126,10	27,20	26,55	+0,65	+2,39
—122,66	34,79	35,62	—0,83	—2,38
—122,25	36,53	36,87	—0,34	—0,93
—120,21	42,50	43,59	—1,09	—2,58
—115,15	65,81	64,70	+1,11	+1,69
—107,21	113,70	114,70	—1,00	—0,88
—102,17	158,9	160,4	—1,5	—0,54
—96,15	238,0	233,6	+4,4	+1,85
—81,42	538,5	530,4	+8,1	+1,51
—78,00	645,0	630,5	+14,5	+2,25
—75,22	708,5	722,0	—13,5	—1,91
—63,95	1237	1210	+27	+2,18
—55,12	1786	1752	+34	+1,91
—49,31	2215	2218	—3	—0,14
—41,36	2963	2985	—22	—0,74
—28,83	4605	4663	—58	—1,26
—25,71	5033	5167	—134	—2,67
—14,14	7487	7398	+97	+1,29
—9,95	8468	8350	+118	+1,39
0	10 549	10 990	—441	—4,17
8,9	13 922	13 820	+102	+0,74
14,5	15 927	15 810	+117	+0,73
21,6	18 838	18 710	+128	+0,68
26,1	20 460	20 760	—300	—1,22
32,8	24 284	23 930	+354	+1,42

справедливое в интервале температур от —161,5 до —74,2 °C и уравнение

$$\lg P = 7,1950 - \frac{861,62}{T} \quad (2)$$

справедливое в области от —74,2 до 36 °C. Уравнения позволяют вычислить давление паров с точностью до 1,2%.

На рис. 1 приведена зависимость давления паров от температуры по данным работ [6, 22, 24].

Для критической температуры предложена [24] величина  $36,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , а для критического давления  $36,6 \pm 0,8 \text{ атм.}$

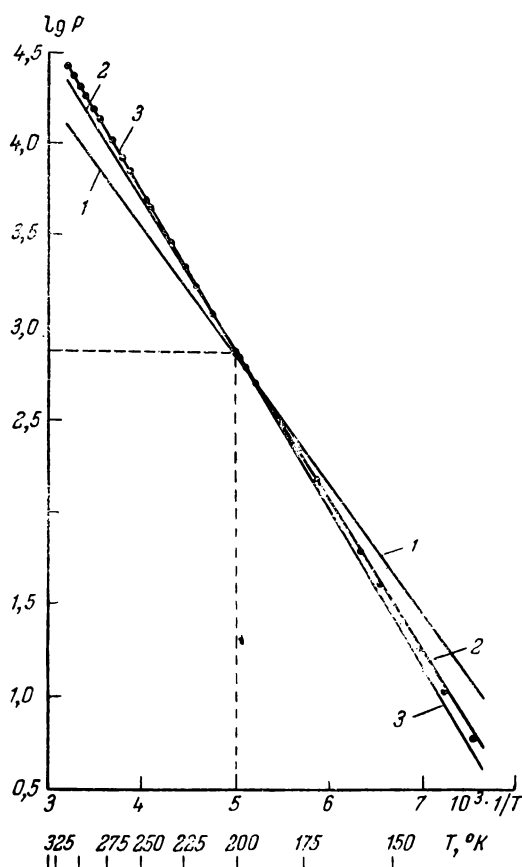


Рис. Давление паров (в  $\text{рт.ст.}$ ) тетрафторгидразина по данным различных авторов:  
1 — [6], 2 — [22], 3 — [23].

Из приведенных выше результатов измерений констант тетрафторгидразина видно, что критические параметры, определенные разными авторами, резко различаются. При этом величины критического давления,

приведенные в работах [6, 22], не соответствуют данным, рассчитываемым по уравнению зависимости давления паров от температуры; критические параметры, приведенные в работах [6, 22], являются ошибочными. Поэтому в качестве критических параметров тетрафторгидразина следует рекомендовать значения, данные в

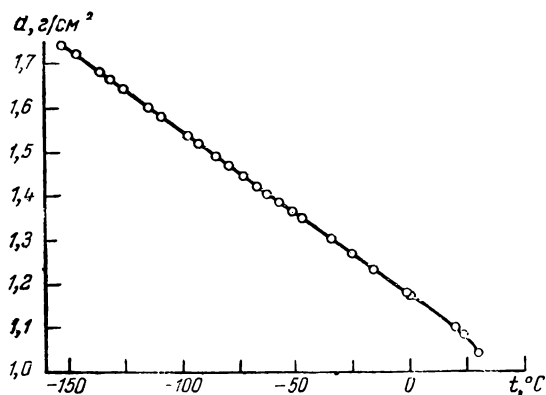


Рис. 2. Зависимость плотности тетрафторгидразина от температуры.

работе [24]. Зависимость плотности тетрафторгидразина от температуры по данным [21], определенная в интервале температур от  $-150$  до  $20^\circ\text{C}$ , представлена на рис. 2. Эта зависимость описывается уравнением:

$$d = 2,20509 - 3,7753 \cdot 10^{-3}T$$

Уравнение позволяет вычислить плотность с точностью  $0,1\%$ . Плотность тетрафторгидразина при температуре кипения ( $-74,2^\circ\text{C}$ ) равна  $1,454 \text{ г/см}^3$ . Величина  $1,65 \text{ г/см}^3$ , приведенная в работе [22], является ошибочной.

Константы тетрафторгидразина суммированы в сводной табл. 5.

Константы хлордифторамина определялись в работах [9, 25]. Наиболее подробно выполнена работа [25], в которой много внимания было уделено очистке хлордифторамина. После хроматографической очистки был получен продукт, который по данным хроматографического, ИК-спектрального и масс-спектрометрического

Таблица 3. Давление паров хлордифторамина [25]

°C	$P_{\text{эксп}}$ , мм рт. ст.	$\Delta P = P_{\text{эксп}} - P_{\text{выч}}$	$\frac{\Delta P \cdot 100}{P_{\text{выч}}}$ , %
—183,00	0,0013	—0,00005	—3,70
—175,31	0,0085	—0,0005	—5,50
—161,90	0,10	—0,0025	—2,44
—155,12	0,28	—0,020	—6,66
—147,23	0,89	—0,006	—0,67
—139,21	2,96	—0,06	—1,99
—135,50	4,55	—0,05	—1,09
—129,89	8,85	+0,50	+6,05
—121,50	18,52	—0,23	—1,23
—108,95	53,17	—0,48	—0,89
—102,25	88,95	+0,35	+0,40
—97,56	121,57	—1,43	—1,16
—86,05	256,59	+1,09	+0,43
—81,20	338,62	—0,88	—0,26
—75,00	479,05	+2,05	+0,43
—70,10	603,70	—12,80	—2,08
—60,13	982,90	—15,10	—1,51
—54,40	1272,00	—18,50	—2,43
—47,89	1733,00	+28,00	+1,642
—42,11	2181,49	+33,49	+1,56
—35,30	2720,69	—64,31	—2,31
—32,88	3074,35	+34,30	—1,13
—19,12	4952,50	+82,50	+1,69
—11,05	6351,35	+71,35	+1,14
—5,14	7664,50	+74,50	+2,33
0,00	8780,73	+105,73	+1,22
2,20	9253,52	+23,52	+0,26
10,40	11695,22	+95,22	+0,82
23,56	15623,45	—326,56	—2,05
29,90	18292,66	—157,34	—0,85
39,50	22477,40	—202,26	—0,89
45,50	25985,12	+85,12	+0,33
51,80	29133,16	—316,84	+1,08
59,70	35186,63	+886,63	+2,59
64,30	37363,40	+13,40	+0,04

анализов, а также по результатам определения давления паров (табл. 3) представлял собой хлордифторамина, близкий по чистоте к 100% по му

Зависимость давления паров  $\text{NF}_2\text{Cl}$  от температуры выражается уравнениями

$$\lg P = 7,26 \quad (P \text{ в мм рт. ст.})$$

$$\lg P = 4,3853 - \frac{909,01}{T} \quad (P \text{ в атм})$$

позволяющими вычислить с точностью 1,5% давление паров в интервале от температуры плавления до критической температуры. Критическая температура равна  $64,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$  [25], критическое давление  $50,8 \pm 0,5 \text{ атм}$ . Методом атомных инкрементов (см. разд. 1.2) рассчитаны критический объем и критическая плотность.

Константы хлордифторамина по данным работ [9, 25] приведены ниже:

	[25]	[9]
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$-190,5 \pm 0,5$	Между $-183$ и $-196$
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$-65,9 \pm 0,1$	$-66,5$
$P, \text{ мм рт. ст.}$	$\lg P = 7,2661 - 909,01/T$ (от $-190,5$ до $64,3^\circ$ )	$\lg P = 7,478 - 950/T$ (интервал температур не указан)
$Q_{\text{исп}}, \text{ ккал/моль}$	$4,16$	$4,35$
$K_{\text{Тр}}$	$20,0$	$21,0$
$t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$64,3 \pm 0,1$	—
$P_{\text{кр}}, \text{ атм}$	$50,8 \pm 0,5$	—
$V_{\text{кр}}, \text{ см}^3/\text{моль}$	$162,21$ (расч.)	—
$d_{\text{кр}}, \text{ г/см}^3$	$0,539$ (расч.)	—

Как видно, температуры кипения различаются на 0,9%, что находится в пределах точности измерений давления паров в работе [25].

Рекомендуемые константы хлордифторамина приведены в свободной табл. 5.

Для дихлорфторамина  $\text{NFCl}_2$  установлена [26] только температура кипения ( $-2$  —  $-3^\circ\text{C}$ ).

Константы дифторамина по данным [8, 27] представлены ниже:

	[8]	[27]
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$-131$	$-116 \pm 3$
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$-23$	$-23,6$
$P, \text{ мм рт. ст.}$	$P = 8,072 - 1298/T$ (интервал температур не сообщается)	—
$Q_{\text{исп}}, \text{ ккал/моль}$	$5,940$	—
$K_{\text{Тр}}$	—	$23,7$
$d, \text{ г/см}^3$	—	$1,424 - 0,00202T$
$t, ^\circ\text{C}$	—	—
$P_{\text{кр}}, \text{ атм}$	—	—

Лоутон и Вебер измерили плотность дифторамина в интервале от  $-80,5$  до  $42,5^\circ\text{C}$  и вывели температурную зависимость плотности:

$$d = 1,424 - 0,00202T$$

При  $t_{\text{кип}}$  ( $-23,6^\circ\text{C}$ ) плотность равна  $1,373 \text{ г/см}^3$ .

Методика измерения констант в работах [8, 27] не описана; это заставляет делать вывод о надежности сведений лишь по совпадению данных. По-видимому, температура кипения, принимаемая за  $-23^{\circ}\text{C}$ , определена достаточно надежно.

Некоторые замечания о методике определения температуры плавления сообщаются в работе [28]. По-видимому, были сделаны лишь два измерения: в областях температур от  $-115,7$  до  $-114,5^{\circ}\text{C}$  и от  $-118,6$  до  $-118,4^{\circ}\text{C}$ , в которых наблюдалось плавление твердого дифторамина. Температура плавления —  $116^{\circ}\text{C}$  получена усреднением этих величин. Из краткого описания эксперимента следует, что температура плавления определена недостаточно надежно.

Вызывают сомнение значения критических параметров [8]. Нагревание термически нестабильного дифторамина до  $130^{\circ}\text{C}$  может сопровождаться разложением на  $\text{N}_2\text{F}_4$  и  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ , в результате чего температура исчезновения мениска жидкости может быть установлена неточно. Расчет критического давления по температурной зависимости давления паров, сделанный Кольбарном и Кеннеди, требует дополнительных сведений о диапазоне температур, в которых эта зависимость выполняется.

Константы *цис* и *транс* изомеров дифтордиазина приведены лишь в работе [29]. Данные представлены в сводной табл. 5.

Экспериментальная величина  $P_{\text{кр}}$  для *цис*-изомера, определенная Кольбарном, нуждается в уточнении; в табл. 3 приводится расчетное (см. разд. 1.2) значение  $P_{\text{кр}}$ , равное  $57 \text{ атм}$ . Для плотности равновесной смеси *цис*- и *транс*-изомеров дифтордиазина, содержащей 90% *цис*-изомера, приводится величина  $1,809 \text{ г/см}^3$  [21].

Константы фтористого нитрозила  $\text{FNO}$  определял лишь Руфф в 1932 г. [30], значения приведены в сводной табл. 5. Несмотря на тщательное выполнение работы, свойственное только Руфф, эксперимент со столь агрессивным веществом как фтористый нитрозил, нуждается в повторении на современном уровне. Экспериментальные данные о критических параметрах фтористого нитрозила отсутствуют.

Константы фтористого нитрила  $\text{FNO}_2$  также определялись Руффом в 1932 г. [30] (см. табл. 5). По данным



[31] критическая температура  $\text{FNO}_2$  равна  $76,3 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Однако расчет критического давления по температурной зависимости давления паров невозможен, ибо эта зависимость применима лишь в интервале от  $-155$  до  $-72,8^\circ\text{C}$ .

Хесерингтон и Робинсон [31] измерили плотность фтористого нитрила в интервале температур от  $-103,8$  до  $-64,6^\circ\text{C}$ ; выведенное ими уравнение

$$d = 2,046 - 0,00276T$$

дает те же значения плотности, что и уравнение Руффа

$$d = 2,143 - 0,00323T$$

Так, при  $-72,4^\circ\text{C}$  плотность по Хесерингтону равна  $1,492 \text{ г/см}^3$ , по Руффу —  $1,495 \text{ г/см}^3$

Константы окситрифторида азота  $\text{F}_3\text{NO}$  измерены Фоксом, Маккензи и др. [32]. Давление паров определялось в интервале от температуры плавления до  $-82^\circ\text{C}$ , температуры, несколько превышающей температуру кипения. Получены следующие результаты:

$T, ^\circ\text{K}$	116,2	130,2	142,0	153,6	162,5	177,4	187,6	190,9
$P_{\text{экср}}$	1,0	8,0	28,0	84,0	172,0	496,0	845,0	995,0
$P_{\text{выч}}$	1,0	7,9	28,6	84,0	170,4	468,1	847,9	1013,4

Зависимость давления (в *мм рт. ст.*) от температуры выражается уравнением

$$\lg P = -10,391602 + \frac{180,04119}{T} + \\ + \frac{49443,176}{T^2} + 6,0553102 \lg T$$

Температурная зависимость давления паров экстраполируется до критической температуры  $29,5^\circ\text{C}$ ; при этом  $P_{\text{кр}} = 64,0 \text{ атм}$ , что хорошо соответствует экспериментальному значению  $P_{\text{кр}}$ , равному  $63,5 \text{ атм}$ . Это дает основание использовать уравнение во всем диапазоне температур, в котором окситрифторид азота находится в жидком состоянии.

Температуры кипения и плавления по данным разных авторов имеют следующие значения:

	[32]	[11]	[12]	[33]	[34]
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$-87,6$	$-90$	$-85$	$-89$	$-89$
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	—	—	$-160$	$-161$	$-168,5 \pm 1,0$

Температура кипения, равная  $-87,6^{\circ}\text{C}$  по данным [32], близка к значениям, сообщаемым в других работах, и, по-видимому, является наиболее правильной. Данные по температуре плавления не совпадают. Описание эксперимента в цитируемых работах отсутствует, что не позволяет сделать выбор между сообщаемыми величинами. В сводную табл. 5 включена температура  $-168,5^{\circ}\text{C}$ , сообщаемая в патенте [34].

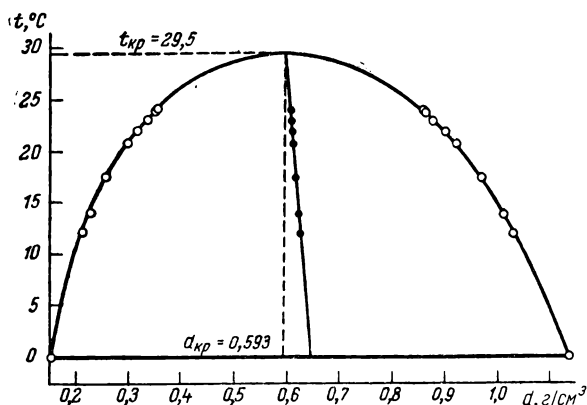


Рис. 3. Определение критической плотности окситрифторида азота по методу прямолинейного диаметра.

Плотность окситрифторида азота по данным [32] в интервале температур от  $-80$  до  $-120^{\circ}\text{C}$  выражается уравнением

$$d = 1,237 - 0,003544t$$

При температуре кипения ( $-87,6^{\circ}\text{C}$ ) плотность равна  $0,927 \text{ г/см}^3$ . Критическая температура, равная  $29,5^{\circ}\text{C}$ , определена по методу исчезновения мениска [32]: температура исчезновения мениска при нагревании равна  $29,8^{\circ}\text{C}$ , температура появления мениска при охлаждении равна  $29,1^{\circ}\text{C}$ .

Критическая плотность определялась в работе [32] по методу прямолинейного диаметра. Результаты измерений представлены на рис. 3. Экстраполяция экспериментальных данных критической температуре дает  $d_{\text{кр}} = 0,593 \text{ г/см}^3$

Критическое давление рассчитано [32] по уравнению Ван-дер-Ваальса с использованием экспериментальных значений критической температуры и критической плотности;  $P_{кр} = 63,5 \text{ атм}$ . Найдены также константы уравнения Ван-дер-Ваальса:  $d = 4,0965 \text{ л/атм}$ ,  $b = 0,0489 \text{ л}$ .

Константы окситрифторида азота суммированы в сводной табл. 5.

## 1.2. РАСЧЕТЫ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ МЕТОДОМ КОРРЕЛЯЦИИ

Экспериментальное определение физических констант в полном объеме, как это необходимо для решения прикладных вопросов, представляет собой сложную задачу. Задача осложняется необходимостью получить чистые вещества, что для новых веществ иногда сопряжено с большими трудностями. Поэтому представляет интерес составление так называемых корреляционных формул, которые показали бы зависимость между физическими константами и позволили бы вычислить одни константы через другие. Таких формул достаточно много [35], однако все они носят эмпирический характер и их справедливость применительно к изучаемым объектам должна быть тщательно проконтролирована.

Риделем [36] предложены корреляционные формулы, позволяющие рассчитывать критические параметры по известным температурам кипения. В корреляционные формулы вводятся молекулярные структурные поправки — эмпирические коэффициенты, учитывающие химический состав вещества. Коэффициенты представляют собой сумму атомных структурных инкрементов.

Суть этих эмпирических методов состоит в применении к критическим параметрам общего правила аддитивности: свойство молекулы есть сумма соответствующих свойств атомов или связей. Как и в других методах, свойство молекулы «вычисляется» тем точнее, чем ближе состояние атома в молекуле, свойства которой вычисляются, к состоянию его в другой молекуле, свойство которой принимается для расчетов.

Понятие «состояние атома» недостаточно определено. Так как состояние атома, в принципе, никогда не

может быть одним и тем же в разных молекулах, то все подобные методы являются лишь приближенными. Поэтому задача исследователя, пользующегося корреляционными формулами для расчетов констант каких-либо соединений, состоит прежде всего в возможно более точном подборе атомных инкрементов.

Расчет физических констант фторидов азота по методу корреляции выполнен в работе [37]. Для расчета использовались формулы:

$$T_{\text{кр}} = \frac{t_{\text{кип}}}{0,574 + \Sigma \Delta T} \quad (3)$$

где  $\Sigma \Delta T$  — температурная структурная молекулярная поправка

$$P_{\text{кр}} = \frac{M}{(\Sigma \Delta P + 0,33)^2} \quad (4)$$

где  $M$  — молекулярный вес;  $\Sigma \Delta P$  — структурная молекулярная поправка на давление.

Молекулярные структурные поправки  $\Sigma \Delta T$  и  $\Sigma \Delta P$  в формулах (3) и (4) представляют собой сумму структурных атомных инкрементов  $\Delta T$  и  $\Delta P$  атомов, входящих в состав данной молекулы. Например,

$$\Sigma \Delta T_{\text{N}_2\text{F}_4} = 2\Delta T_{\text{N}} + 4\Delta T_{\text{F}}$$

Атомные структурные поправки представляют собой табличные данные.

Следовательно, формула (3) позволяет рассчитывать критическую температуру вещества по одной экспериментальной величине — температуре кипения данного вещества, а по формуле (4) можно рассчитать критическое давление вещества, не находя другие константы.

Критический объем  $V_{\text{кр}}$  обычно определяют по зависимости плотности вещества  $d$  от температуры (правило «прямолинейного» диаметра), т. е. путем решения уравнения

$$\frac{d_{\text{ж}} + d_{\text{г}}}{2} = f(T) \quad (5)$$

при  $T = T_{\text{кр}}$ . Понятно, что правило выполняется тем точнее, чем ближе к критической температуре исследована зависимость (5). Метод требует экспериментальных определений. Предложено [35] несколько эмпири-

ческих зависимостей, связывающих  $V_{кр}$  с молекулярной структурной поправкой  $\Sigma \Delta V$

$$\Sigma \Delta V = \frac{\sigma^{3/4}}{d_{ж} - d_{г}} \quad (6)$$

где  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения.

По Сегдену

$$V_{кр} = \frac{\Sigma \Delta V}{0,77} \quad (7)$$

Известна также формула Ватсона.

$$d_{кр} = \frac{1}{V_{кр}} = \frac{M}{(0,377 \Sigma \Delta V + 11)^{1,25}} \quad (8)$$

Молекулярная поправка  $\Sigma \Delta V$  вычисляется как сумма инкрементов  $\Delta V$  атомов, составляющих молекулу

Риделем [36] предложена также корреляционная формула, связывающая  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$  с температурой кипения  $T_{кип}$  и теплотой испарения  $Q_{исп}$

$$Q_{исп} = \frac{T_{кип} (5 \lg P_{кр} - 2,17)}{0,93 - (T_{кип}/T_{кр})} \quad (9)$$

Формула (9) получена путем обобщения большого экспериментального материала.

Для оценки степени точности формулы (9) применительно к фторидам азота были рассчитаны  $P_{кр}$  для  $NF_3$ ,  $N_2F_4$ ,  $NF_2Cl$  (см. табл. 4), а также для  $Cl_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  [21, 37]. Во всех случаях получено удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных. Это дает основание считать формулу (9) применимой для класса фторазотных соединений и пользоваться ею.

Для определения критических температур Ридель и Лидерсен собрали большой экспериментальный материал, охватывающий органические и частично неорганические соединения и позволивший вывести поправки  $\Delta T$  и  $\Delta P$ , характеризующие атом или группу атомов в молекуле. Например, во всех таблицах монографии [35] дается  $\Delta T$  и  $\Delta P$  для атома фтора. Естественно, что имеющиеся в таблицах Риделя и других авторов поправки для атомов F, N, O и Cl не применимы к фторидам азота, в которых состояние этих атомов резко отличается от состояния их во фторуглеродах.

По формулам (3) и (4) в работе [37] рассчитаны атомные поправки  $\Delta T$ ,  $\Delta P$  для атомов F, N, O и Cl в молекулах фторидов азота. Для расчета использовались величины  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$  следующих веществ:  $NF_3$  и  $N_2F_4$  — для N и F;  $NF_2Cl$  — для атома Cl в группе N—Cl;

$ClF_3$  — для атома Cl в связи  $\text{>Cl—F}$ ;  $FCIO_3$  — для атома семивалентного хлора;  $FNO_2$  — для атома O в группе  $NO_2$ ;  $ClNO$  — для атома O в группе NO;  $OF_2$  для атома O в связи O—F. Значение  $P_{кр}$  для фтористого нитрила вычислена по формуле Риделя [9];

Для расчета критических объемов  $V_{кр}$  применены формулы (7) и (8). Значения  $\Delta V$  атомов F, N, O, Cl заимствованы из книги Рида и Шервуда [35] и представлены ниже. В общем виде такой метод может показаться недостаточно строгим, так как  $\Delta V$  определены для соединений, не относящихся к классу фторидов азота. Для проверки справедливости такого приема  $V_{кр}$  рассчитаны по формулам (7) и (8) и по правилу «прямолинейного» диаметра (формула 5).

Расчеты выполнены для четырех веществ —  $NF_3$ ,  $FNO_2$ ,  $FNO$ ,  $N_2F_4$ , так как лишь для них определена зависимость плотности от температуры. Получены следующие результаты:

	$NF_3$	$FNO_2$	$FNO$	$N_2F_4$
Уравнение (7)	0,57	0,60	0,59	0,58
Уравнение (8)	0,57	0,60	0,58	0,58
Уравнение (5)	0,50	0,54	0,49	0,58

При расчете  $V_{кр}$  фтористого нитрозила принято расчетное значение  $T_{кр}$ , так как экспериментальная величина отсутствует.

В целом совпадение данных, полученных с использованием табличных поправок  $\Delta V$  данными, рассчитанными по методу «прямолинейного» диаметра, вполне удовлетворительное. Это дает основание считать правильными поправки  $\Delta V$  для атомов F, N, O.

Таким образом, для расчетов  $V_{кр}$  фторидов азота можно пользоваться как формулой Сегдена (7), так и формулой Ватсона (8).

Ниже представлены атомные инкременты, рекомендуемые для расчетов физических констант фторидов азо-

та по формулам (3), (4), (7), (8):

	$\Delta T$	$\Delta V$
N	0,0196	0,1800 17,5
F	0,0075	0,2500 26,1
O(NO <sub>2</sub> )	0,0133	0,0402 19,8
O(NO)	0,0117	0,0268 19,8
O(O—F)	0,0060	0,2200 19,8
Cl(>Cl—F)	0,0463	0,1300 55,2
Cl(VII)	0,0220	0,1780 55,2
Cl(Cl—N)	0,0056	0,3040 55,2

Результаты расчетов  $P_{кр}$ ,  $T_{кр}$  и  $V_{кр}$  по формулам (3), (4), (7) и (8) представлены в табл. 4.

В этой таблице приводятся также теплота испарения, константа Трутона, константы  $a$  и  $b$  уравнения Ван-дер-Ваальса. Скрытая теплота испарения рассчитана по формуле (9) на основании экспериментальных и расчетных величин  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$ .

В целом метод расчета по корреляционным формулам дает удовлетворительное согласие с экспериментом. Рассчитываемые этим методом величины все же не следует считать точно определенными константами веществ; однако для расчета технологической аппаратуры и для других технических расчетов метод позволяет получать значения с достаточной точностью.

В сводной таблице 5 суммированы рекомендуемые нами наиболее надежные значения физических констант фторидов азота, полученные в результате анализа экспериментальных работ и расчетов по корреляционным формулам.

Как следует из изложенного, сведения о константах фторидов азота явно недостаточны. Наиболее надежны данные для NF<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, NF<sub>2</sub>Cl. Константы дифторамина и дифтордиазина нуждаются в проверке. По-видимому, экспериментальное значение  $P_{кр}$  для цис-изомера дифтордиазина (70 атм) является сомнительным, в сводной таблице 5 приводится расчетное значение, равное 57 атм. Недостаточны сведения о константах NFCl<sub>2</sub>.

Наконец, следует отметить, что приведенные в табл. 5 константы относятся к основным физическим свойствам. К сожалению, сведения о других свойствах — вязкости, теплопроводности, поверхностном натяжении и т. д. — в литературе отсутствуют.

Таблица 4. Результаты расчетов физических констант фторидов и хлоридов азота

№	Вещество	$T_{кип}$	$T_{кр}, ^\circ K$		$P_{кр}, атм$			$V_{кр}, см^3/моль$		$d_{кр}, г/см^3$		$Q_{исп}, кал/моль$		$K_{тр}$		Коэффициенты уравнения Ван-дер-Ваальса	
			эксперимент	расчет по формуле (3)	эксперимент	расчет по формуле (4)	расчет по формуле (9)	расчет по формуле (7)	расчет по формуле (8)	эксперимент	расчет по формуле (9)	эксперимент	расчет	$a \cdot 10^{-6}, атм \cdot см^6$	$b, см^3$		
1	$NF_3$	144,1	233,9		44,7	42,0	124,4	0,571	0,575	2769	2791	19,2	19,4	3,48	53,7		
2	$N_2F_4$	199,0	309,4		36,6	33,0	181,0	0,575	0,579	3750	3919	18,8	19,7	7,43	86,7		
3	<i>транс</i> - $N_3F_2$	161,8	260,2	257,6	55,0	50,4	113,3	0,583	0,585	3400	3370	21,0	20,8	3,74	52,4		
4	<i>цис</i> - $N_3F_2$	167,5	272,0	266,6	70,0	46,6	113,3	0,583	0,585	3670	3760	21,9	20,6	3,54	47,9		
5	$NF_2Cl$	207,3	337,5	*	50,8	*	162,2	0,539	0,540	4160	4174	20,0	20,1	6,37	68,1		
6	$NFCl_2$	270,2		441,3	55,8	—	200,0	0,520	0,522		5583		20,7	9,91	81,1		
7	$FNO_2$	200,8	349,2			92,0	108,1	0,602	0,602	4315		21,5		3,77	38,9		
8	$ClNO_2$	257,3		450,3	102,2	78,8	145,8	0,559	0,565		5670		22,0	5,64	45,2		
9	$FNO$	213,3		348,0	78,8	78,8	82,3	0,595	0,578	4607	—	21,6		4,37	45,3		
10	$ClNO$	267,7	458,2		92,6		120,1	0,545	0,548		6424		24,0	5,89	48,5		
11	$F_3NO$	230,2	302,7	291,8	63,5	52,5	150,1	0,586	0,603	3850	3900	20,7	21,3	4,60	57,0		

Примечание. Знаком \* обозначены реперные точки, использованные для расчетов атомных инкрементов.



Таблица 5. Сводная таблица физических констант фторидов азота

№	Вещество		NF <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	цис-N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	транс-N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	NF <sub>2</sub> Cl
	Константа						
1	<i>t</i> <sub>пл</sub> , °C		-206,79	-161,5±0,5	Ниже -195	-172	-190,5±0,5
2	<i>t</i> <sub>кип</sub> , °C		-129,06	-74,2±0,1	-105,7	-111,4	-65,9±0,1
3	<i>P</i> <sub>жм. рт. ст.</sub> = <i>f</i> (°T)		$\lg P = 6,77966 -$ $-501,913/(T-15,37)$ (от -183,9 до -129 °C) $\lg P = 4,27264 -$ $-613,330/T$ ( <i>P</i> в атм) (от -129 до -39,26 °C)	$\lg P = 7,0051 -$ $-820,75/T$ (от -161,5 до -74,2 °C) $\lg P = 7,1950 -$ $-867,62/T$ (от -74,2 до +36 °C)	$\lg P = 7,675 -$ $-833,0/T$	$\lg P = 7,470 -$ $-742,3/T$	$\lg P = 7,2661 -$ $-909,01/T$ (от -190,5 до 64,3 °C)
4	<i>Q</i> <sub>исп</sub> , ккал/моль		2,769	3,750	3,670	3,400	4,16
5	<i>K</i> <sub>тр</sub>		19,2	18,8	21,9	21,0	20,0
6	<i>d</i> , г/см <sup>3</sup>		1,532 (-129,06 °C) <i>d</i> l = 2,103-3,294 × ×10 <sup>-3</sup> T-4,675 × 10 <sup>-6</sup> T <sup>2</sup> (от -195 до -103 °C)	1,454 (-74,2 °C) <i>d</i> = 2,20509- -3,7753·10 <sup>-3</sup> T (от -150 до 20 °C)	1,809 (-183 °C)		
7	<i>t</i> <sub>кр</sub> , °C		-39,26±0,1	36,2±0,1	-1	-13	64,3±0,2
8	<i>P</i> <sub>кр</sub> , атм		44,72±0,2	36,6±0,8	57*	55	50,8±0,5
9	<i>V</i> <sub>кр</sub> , см <sup>3</sup> /моль		124*	181*	118*	113*	162,21*

№	Вещество		NFCl <sub>2</sub>	NF <sub>3</sub> H	FNO	FN <sub>2</sub> O	F <sub>3</sub> NO
	Константа						
1	<i>t</i> <sub>пл</sub> , °C						
2	<i>t</i> <sub>кип</sub> , °C		-2±-3	-116,3±3 -23,6	-132,5±0,3 -59,9	-166,0±0,5 -72,4±0,2	-168,5±1 -87,6
3	<i>P</i> <sub>жм</sub> рт. ст. (T)			lg <i>P</i> = 8,072- -1298/ <i>T</i>	lg <i>P</i> = -1580/ <i>T</i> + +1,75 lg <i>T</i> -1,62× ×10- <sup>2</sup> <i>T</i> +9,6840 (от -124,4 до -62,1 °C)	lg <i>P</i> = -1,249/ <i>T</i> + +1,75 lg <i>T</i> - -1,13·10- <sup>2</sup> <i>T</i> + +7,3187 (от -155 до -72,8 °C)	
4	<i>Q</i> <sub>ж</sub>		5,583	5,940	4,607	4,315	3,85
5	<i>K</i> <sub>тр</sub>		20,7*	23,7	21,6	21,5	20,7
6	<i>d</i> , г/см <sup>3</sup>			1,378 (23,6 °C) <i>d</i> = 1,424- -0,00202 <i>T</i>	1,330(-59,9 °C) <i>d</i> = 1,919-0,00276 <i>T</i> (от -125 до 67 °C)	1,493 (-72,4 °C) <i>d</i> = 2,046- -0,00276 <i>T</i> (от -103,8 до -64,6 °C)	0,927 (-87,6 °C) <i>d</i> = 1,237- -0,003544 <i>T</i> (от -120 до -80 °C)
7	<i>t</i> <sub>кр</sub> , °C		168*	130	75*	76,3±0,5	29,5
8	<i>P</i> <sub>кр</sub> , атм		55*	93	78,8*	92,01*	63,5
9	<i>v</i> <sub>кр</sub>		200*		82,34*	108,05*	147,38

\* Величины получены расчетом по корреляционным формулам.

Исследование структуры фторидов азота, выполненное к настоящему времени, заключалось в установлении геометрических параметров молекул электронографическим методом и методом микроволновой спектроскопии, а также в анализе ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния\*

Имеющийся материал позволяет оценить структуру молекул большинства фторидов азота в их основном состоянии.

### 2.1. ТРИФТОРИД АЗОТА

Из фторидов азота наиболее детально исследована молекула трифторида азота.

Геометрические параметры определялись электронографически и методом микроволновой спектроскопии. Электронографические измерения Лу и Шомакера [38, 39] дали следующие параметры:

$$r_{\text{N-F}} = 1,37 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad \angle \text{F-N-F} = 102,5^\circ \pm 1,5^\circ$$

Шеридан и Горди [40] определили те же параметры методом микроволновой спектроскопии

$$r_{\text{N-F}} = 1,371 \text{ \AA}; \quad \angle \text{F-N-F} = 102,9^\circ$$

Как видно, электронографические и микроволновые данные хорошо совпадают. Поэтому можно при-

---

\*Все приводимые в данной главе ИК-спектры фторидов азота сняты Э. М. Шмаевой в лаборатории автора.

нять, что молекула представляет собой тригональную равнобедренную пирамиду с атомом азота в вершине (рис. 4).

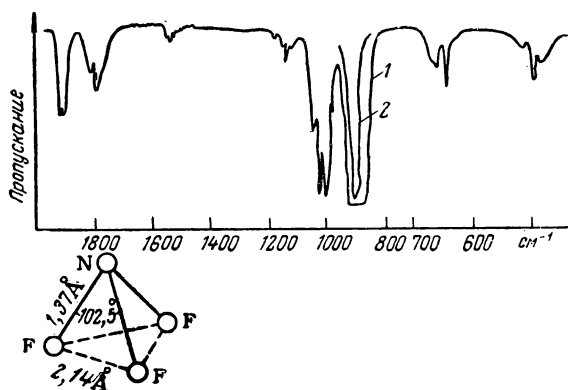


Рис. 4. Структура и ИК-спектр трифторида азота, снятый при 100 мм *пт. ст.* (1) и 5 мм *пт. ст.* (2).

ИК-спектр трифторида азота представлен на рис. 4 и в табл. 6, в которой приведен также и спектр комбинационного рассеяния.

Таблица 6. Частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК- и КР-спектрах трифторида азота

ИК-спектр			КР-спектр [41]	Отнесение частот
[41]	[42]	[43]		
497	493	—	515	$\nu_4$ (E) асим. деформ.
642	647	505	667	$\nu_2$ ( $A_1$ ) сим. деформ.
907	905	908	905	$\nu_3$ (E) асим. вал.
985	985	1004	—	
1031	1032	—	1050	$\nu_1$ ( $A_1$ ) сим. вал.
1135	1136	—	—	$\nu_4 + \nu_2$ (E)
1283	—	—	—	$2\nu_2$ ( $A_1$ )
1525	1523	—	—	$\nu_4 + \nu_1$ (E)
1545	—	—	—	$\nu_2 + \nu_3$ (E)
1809	1809	—	—	$2\nu_3$ ( $A_1 + E$ )
1929	1929	—	—	$\nu_3 + \nu_1$ (E)
	2180	—	—	
2681	2680	—	—	$3\nu_3$ ( $A_1 + A_2 + E$ )

На основании известных частот колебаний и надежных геометрических параметров в работах [42, 44] рассчитаны термодинамические функции, приведенные в *Приложении*.

Инфракрасный спектр в области  $10\text{--}50\text{ см}^{-1}$  исследован в работе [45].

Дипольный момент впервые определил Рамасвами [46, 47], который измерил диэлектрическую проницаемость при  $-80$ ,  $-33$ ,  $25$  и  $95^\circ\text{C}$ ; рассчитанный дипольный момент равен  $0,21 D$ . Эта величина соответствует дипольному моменту, полученному по данным микроволнового спектра. Столь малый дипольный момент удивляет многих исследователей, считающих, что в силу большого различия в электроотрицательностях азота и фтора дипольный момент связи  $\text{N—F}$  должен быть большим. Между тем, как сейчас известно, малый дипольный момент свойствен всем фторидам азота, состоящим из атомов фтора и азота. Делались многочисленные попытки объяснить кажущуюся аномалию [38, 40, 48—50] компенсацией дипольных моментов связей дополнительным дипольным моментом с противоположно направленным вектором, возникающим за счет пары  $s$ -электронов атома азота.

Кузяков и Москвитина [51] обратили внимание на то, что малый дипольный момент трифторида азота не является аномальным в ряду других галогенидов элементов  $V$  группы; он закономерно укладывается в линейную зависимость дипольного момента от заряда элемента для соединений  $\text{ЭF}_3$ , где  $\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ . По-видимому, более разумно критически оценить основное допущение о большом дипольном моменте связи  $\text{N—F}$ .

Из всех данных о молекулах других фторидов азота следует, что связь  $\text{N—F}$  ковалентна, что не соответствует гипотезе о большом дипольном моменте этой связи. Вероятно, более правильно не искать искусственных объяснений малой величины дипольного момента трифторида азота, а из этого экспериментального факта сделать вывод о малом дипольном моменте связи  $\text{N—F}$  и, следовательно, о преимущественном ковалентном характере связи  $\text{N—F}$ .

Масс-спектрометрическим методом определены энергии диссоциации связей  $\text{N—F}$  в молекуле трифторида

азота [415]: 55,1 2 ( $\text{NF}_2\text{—F}$ ); 79,5 5 ( $\text{NF—F}$ );  $54,6 \pm 5$  ккал/моль ( $\text{N—F}$ ).

Таким образом, энергия диссоциации первой связи в молекуле трифторида азота оказывается меньше энергии диссоциации второй связи, что отличает трифторид азота от аммиака и других неорганических соединений [52]. Это обстоятельство, характеризующее энергетическую устойчивость радикала  $\text{NF}_2$ , имеет чрезвычайно большое значение в химии трифторида азота.

Трифторид азота прозрачен в видимой и ультрафиолетовой областях спектра вплоть до 1800 Å. При  $\lambda \leq 1800$  Å наблюдается сплошное поглощение. Коэффициент поглощения монотонно увеличивается с уменьшением длины волны; при 960 Å наблюдается интенсивное поглощение, когда, вероятно, трифторид азота диссоциирует [53].

## 2.2. ТЕТРАФТОРГИДРАЗИН И ДИФТОРАМИН-РАДИКАЛ

Геометрия молекулы тетрафторгидразина исследована Лайдом и Манном методом микроволновой спектроскопии [54], а также Хершем [55], Боном и Бауэром [56] методом электронографии. Лайд и Манн рассчитали геометрию молекулы при допущении, что  $r_{\text{N—N}}$  в тетрафторгидразине равен  $r_{\text{N—N}}$  в гидразине, а  $r_{\text{N—F}}$  равен  $r_{\text{N—F}}$  в трифториде азота. Для молекулы  $\text{N}_2\text{F}_4$  были получены следующие параметры:  $r_{\text{N—F}} = 1,37$  Å,  $r_{\text{N—N}} = 1,47$  Å,  $\angle \text{F—N—F} = 104^\circ$ ,  $\angle \text{N—N—F} = 108^\circ$ ,  $\varphi = 65^\circ$ , где  $\varphi$  — угол поворота одной  $\text{NF}_2$ -группы по отношению к другой.

Электронографические данные Херша расходятся с результатами микроволнового спектра и электронографическими измерениями Бона и Бауэра. Херш доказывает транс-положение групп  $\text{NF}_2$ , что противоречит также и результатам анализа колебательного спектра. По-видимому, работу Херша, изложенную в виде резюме, следует рассматривать, как ошибочную.

По микроволновому спектру рассчитан дипольный момент  $\text{N}_2\text{F}_4$  (0,27 D).

В 1967 г. Бон и Бауэр [56] опубликовали параметры тетрафторгидразина и радикала  $\text{NF}_2$ , измеренные электронографически:

$$\begin{aligned} r_{\text{N-F}} &= 1,393 \pm 0,008 \text{ \AA} & \varphi &= 70 \pm 1^\circ \\ r_{\text{N-N}} &= 1,53 \pm 0,02 \text{ \AA} & \angle \text{F}'\text{-N}'\text{-N} & \\ \angle \text{F-N-F} &= 103,7 \pm 0,9^\circ & \angle \text{F}''\text{-N}'\text{-N} & \end{aligned}$$

( $\varphi$  — угол между группами  $\text{FNF}$  и  $\text{F}'\text{N}'\text{F}''$  в плоскости, перпендикулярной связи  $\text{N-N}'$ ).

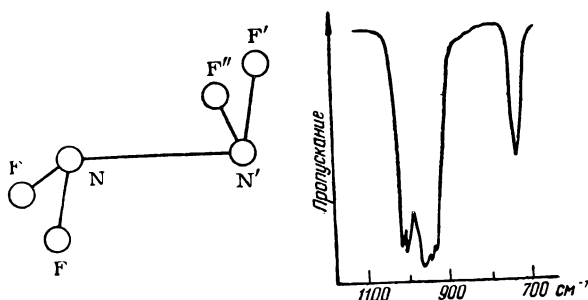


Рис. 5. Структура [56] и ИК-спектр тетрафторгидразина.

Структура  $\text{N}_2\text{F}_4$  по Бауэру представлена на рис. 5. Данные Бауэра отличаются от данных Лайда. По-видимому, первые более правильны. Лайд и Манн [54] в своем расчете молекулы задавались величинами  $r_{\text{N-F}}$  и  $r_{\text{N-N}}$ . Между тем сделанное ими предположение о равенстве длин связи  $\text{N-N}$  в тетрафторгидразине и гидразине не может быть правильным, ибо энтальпии диссоциации  $\text{N}_2\text{F}_4$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$  на радикалы  $\text{NF}_2$  и  $\text{NH}_2$  резко отличаются (21,0 и 60 ккал/моль). Так же произвольно и допущение о равенстве длин связи  $\text{N-F}$  в  $\text{N}_2\text{F}_4$  и  $\text{NF}_3$ .

Установленная Бауэром длина связи  $\text{N-N}$  правильно определяет место тетрафторгидразина в ряду, отражающем взаимосвязь между длиной связи  $\text{N-N}$  и энергией диссоциации  $E$  связи  $\text{N-N}$ :

	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{N}_2\text{F}_4$	$\text{N}_2\text{H}_4$	$(\text{CF}_3)_2\text{N-N}(\text{CF}_3)_2$
$r_{\text{N-N}}, \text{ \AA}$	1,75	1,53	1,45	1,40
$E_{\text{N-N}}, \text{ ккал/моль}$	12,9	21,0	60	Стабилен при 500 °C

Исследован ИК-спектр тетрафторгидразина (рис. 5) в газовой фазе и в твердом состоянии (табл. 7) в матрице аргона при  $-253^{\circ}\text{C}$  [57, 58, 59], а также спектр жидкого вещества [60].

Таблица 7 Основные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектре газообразного и твердого тетрафторгидразина

Частоты				Основные частоты		Отнесен
газ		твердый		экспе- римент	расчет	
[57]	[58]	[60]	[57]			
	122			122		Крутильн. N—N $\nu_6$ (A), деформ. $\angle$ NNF
	250			270	233	
	283					
	381 <i>P</i>					$\nu_{11}$ (B), деформ. $\angle$ NNF
	390 <i>Q</i>	379		379	249	
	399 <i>R</i>					
400						$\nu_5$ (A), деформ. $\angle$ NNF
455 <i>P</i>	455 <i>P</i>					
466 <i>Q</i>	467 <i>Q</i>	465	464 <i>Q</i>	466	394	
479 <i>R</i>	478 <i>R</i>					$\nu_{10}$ (B), деформ. $\angle$ NNF
510 <i>P</i>	510 <i>P</i>					
517 <i>Q</i>	519 <i>Q</i>	517	517 <i>Q</i>	517	530	
527 <i>R</i>	529 <i>RP</i>					$\nu_4$ (A), деформ. $\angle$ NNF
539 <i>Q</i>	542 <i>Q</i>	538	537 <i>Q</i>	539	553	
550 <i>R</i>	551 <i>R</i>					
	580 <i>P</i>					$\nu_9$ (B), деформ. $\angle$ NNF
587 <i>Q</i>	591 <i>Q</i>	590	588 <i>Q</i>	587	597	
600 <i>R</i>	602 <i>R</i>	611				
737 <i>Q</i>	737	721	735 <i>Q</i>	737	715	$\nu_3$ (A) вал. N—N
	852					
911 <i>R</i>	911					
934 <i>Q</i>	933 <i>Q</i>	922	920 <i>Q</i>	934	935	$\nu_2$ (A), сим. вал. N—F
950 <i>RP</i>	946	947	942 <i>PQ</i>			
	959	961	960 <i>RQ</i>	958	950	
965 <i>QR</i>	979					$\nu_8$ (B), асим. вал. N—F
1003 <i>R</i>	998 <i>Q</i>	993	994 <i>PQ</i>	1003	987	
1010 <i>QR</i>	1010 <i>Q</i>	1005	1005 <i>RQ</i>			
1018 <i>Q</i>	1023	1018	1022 <i>Q</i>	1018	1000	$\nu_1$ (A), сим. вал. N—F
1034 <i>R</i>	1031	1033	1033 <i>R</i>			

Расчетные значения частот, представленные выше, получены [58] с использованием геометрических параметров молекулы по данным [54]; соответствие частот вряд ли можно считать удовлетворительным, что, вероятно, объясняется неточностью параметров молекулы.



Следует обратить внимание на соответствие частот в спектрах газообразной и твердой фаз, что указывает на отсутствие межмолекулярных взаимодействий в твердой фазе.

Гармони, Лайд и др. исследовали ИК-спектр радикала  $\text{NF}_2$  в газовой фазе [61] и в матрице аргона при  $-253^\circ\text{C}$  [59]; ими получены следующие данные:

Газ	1074	930—940	
Твердая фаза	1069,6	930,7	57:
Отнесение частот	$\nu_1$ (А)	$\nu_2$ (В)	$\nu_3$
	сим. вал.	асим. вал.	деформ.

В предположении, что  $r_{\text{N-F}}$  в радикале  $\cdot\text{NF}_2$  равен  $r_{\text{N-F}}$  в молекуле  $\text{NF}_3$  (1,37 Å), Гармони и Майер рассчитали угол FNF, который оказался равным  $104,4^\circ$

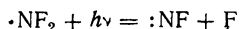
Электроннографические измерения Бона и Бауэра [56] дали для  $\cdot\text{NF}_2$  следующие параметры:

$$r_{\text{N-F}} = 1,363 \pm 0,008\text{Å} \quad \text{FNF} = 102,5 + 0,9^\circ$$

На основании результатов анализа колебательного спектра Гармони и Майер [59] вычислили термодинамические функции радикала  $\cdot\text{NF}_2$  (см. Приложение).

В УФ-спектре тетрафторгидразина обнаруживаются две характерные области, соответствующие поглощению молекулами  $\text{N}_2\text{F}_4$  и радикалами  $\cdot\text{NF}_2$ . Первая область ( $\text{N}_2\text{F}_4$ ) начинается при 2200 Å; граница ее сдвигается при повышении давления в сторону более длинных волн. Так, граница  $\lambda = 2200$  Å, снятая при давлении 50 мм рт. ст., при увеличении давления до 260 мм рт. ст. сдвигается к  $\lambda = 2350$  Å. Спектральная область поглощения радикалами  $\text{NF}_2$  узкая и имеет максимум при 2600 Å с полушириной полосы 200 Å. Зависимость интенсивности поглощения от давления и температуры связана с равновесием диссоциации тетрафторгидразина (см. разд. 4.3.1).

Предполагают [62], что поглощение обусловлено переходами невозбужденного радикала с нижнего колебательного уровня на различные колебательные уровни электронно-возбужденного состояния. При поглощении монохроматического света с  $\lambda = 2557$  Å радикал диссоциирует на фторацен и атом фтора [63]:



Энергия диссоциации связей N—N в молекуле отождествляется с энтальпией реакции  $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\text{NF}_2$  [7, 64, 68, 69]. Такое отождествление означает допущение равенства энтальпий радикала  $\cdot\text{NF}_2$  и группы  $\text{NF}_2$  в молекуле  $\text{N}_2\text{F}_4$ . Соответственно этому энергии связей N—F в  $\text{N}_2\text{F}_4$  приравниваются к энергии связей N—F в радикале  $\cdot\text{NF}_2$ . Энергия диссоциации связи N—N считается равной 21 ккал/моль (см. гл. 4). Энтальпии образования радикала  $\cdot\text{NF}_2$  рассчитываются из термохимического уравнения

$$\Delta H_{\text{N}_2\text{F}_4} = 2\Delta H_{\text{NF}_2} + \Delta H_{\text{дис}}$$

Поскольку  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}\text{NF}_2 = 8,9$  ккал/моль, то средняя энергия диссоциации связи N—F равна 70,5 ккал/моль. Эта же величина принимается и за среднюю энергию диссоциации связи N—F в  $\text{N}_2\text{F}_4$ .

Приведенные величины энергии диссоциации связей применяются во многих работах. Между тем электронографическое измерение геометрических параметров  $\text{N}_2\text{F}_4$  и  $\cdot\text{NF}_2$  [56] показывает, что допущение о равенстве энтальпий радикала  $\cdot\text{NF}_2$  и группы  $\text{NF}_2$  в молекуле  $\text{N}_2\text{F}_4$  неверно, ибо  $r_{\text{N-F}}$  и  $\angle\text{FNF}$  в молекуле  $\text{N}_2\text{F}_4$  и радикале  $\text{NF}_2$  различны. Поэтому приводимые значения энергий диссоциации связей N—N и N—F следует рассматривать лишь как ориентировочные.

## 2.: ДИФТОРАМИН

Лайд [69] определил геометрические параметры молекулы по данным микроволнового спектра. На основании полученных вращательных постоянных Лайд рассчитал параметры молекулы:

$$\begin{array}{lll} r_{\text{N-F}} = 1,400 \pm 0,002 \text{ \AA} & \text{N} & 102,9^\circ \\ r_{\text{N-}} & 1,026 & 0,002 \text{ \AA} \\ & \text{N-F} & 99,8 \pm 0,2^\circ \end{array}$$

Длина связи N—N оказывается несколько большей, чем в аммиаке (1,015 Å). Структура молекулы дифторамина представлена на рис. 6.

Лайд рассчитал также дипольный момент по данным микроволнового спектра ( $\mu = 1,93 \pm 0,01$  D), вектор дипольного момента образует с направлением связи N—N угол  $19^\circ$ . Столь большой дипольный мо-

мент необычен для фторидов азота и, вероятно, объясняется полярным характером связи N—H.

ИК-спектр дифторамина (см. рис. 6, табл. 8) был исследован Комерфордом и Манном [70], а также Москвитиной и Кузяковым [71].

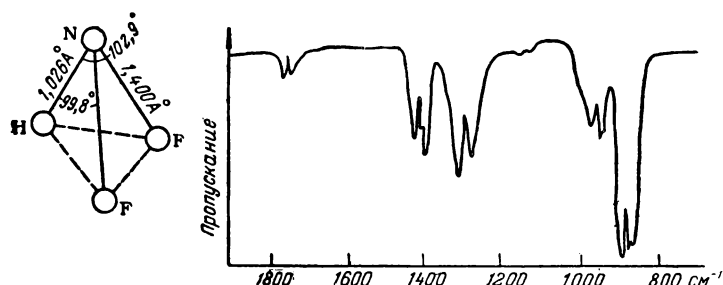


Рис. 6. Структура и ИК-спектр дифторамина, снятый при 30 мм рт. ст.

Москвитина и Кузяков рассчитали основные частоты ИК-спектра, используя геометрические параметры, найденные Лайдом, и получили хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных.

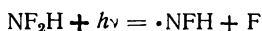
Таблица 8. Частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектре дифторамина

Частоты [71]		Основные частоты			Отнесение частот
	твердый	эксперимент		расчет	
		[71]	[70]	[71]	
1442 R	1470	3193	3193	3194	(A') вал. N—H (A'') деформ. NHF
1437 Q	1450	1424	1424	1483	
1410 P	1368				
1322 R	1311	1307	1307	1267	$\nu_2$ (A') деформ. HNF
1298 P					
985 R	970 Q	972	972	941	$\nu_3$ (A') сим. вал. N—F
955 P					
902 R	980 Q				
888 Q		888	888	902	$\nu_6$ (A'') асим. вал. N—F
880 P	860 Q				
		500	500	499	$\nu_4$ (A') деформ. NF <sub>2</sub>

Следует обратить внимание, что спектры дифторамина в твердой и газообразной фазах различаются больше, чем это имеет место для тетрафторгидразина и хлордифторамина. Это может быть связано с межмолекулярным взаимодействием в конденсированной фазе, характерным для полярных веществ.

На основании частот ИК-спектра и геометрических параметров Арумуган и Радхакришнан рассчитали термодинамические функции дифторамина в интервале 100—1000 °K [72], а Москвитина [73] — в интервале 100—5500 °K; их данные хорошо совпадают (см. Приложение).

Дифторамин поглощает в области выше 2400 Å. Как показали Якокс и Миллиган [74], после облучения дифторамина светом с  $\lambda = 2400 \div 2500$  Å обнаруживается быстро исчезающее поглощение в области 3950—5000 Å. Поскольку возможные продукты распада дифторамина ( $\text{NF}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{NF}$ ) не поглощают в этой области, авторы [74] предположили что происходит фотодиссоциация на атом фтора и новый радикал  $\text{NFH}$ :



Энергии связей в молекуле дифторамина рассчитаны из энтальпии образования при допущении, что энтальпия группы  $\text{NF}_2$  в молекуле соответствует энтальпии радикала  $\cdot\text{NF}_2$ . В таком случае энергия диссоциации связи  $\text{N—H}$  равна 77,6 ккал/моль, а энергия диссоциации связи  $\text{N—F}$  равна 70,5 ккал/моль. Длина связи  $\text{N—H}$  в дифторамине несколько больше, чем в молекуле аммиака, поэтому энергия диссоциации связи  $\text{N—H}$  в  $\text{NF}_2\text{H}$  оказывается меньшей, чем в аммиаке ( $E_{\text{средн}}(\text{NH}_3) = 93$  ккал/моль,  $E_{\text{NH}_2\text{H}} = 103$  ккал/моль). Однако принятое в расчете допущение не является строгим, ибо геометрические параметры группы  $\text{NF}_2$  в молекуле несколько отличаются от параметров радикала  $\cdot\text{NF}_2$ .

#### 2.4. ХЛОРДИФТОРАМИН И ДИХЛОРФТОРАМИН

**Хлордифторамин.** Геометрические параметры молекулы впервые измерили Вилков и Назаренко [75]

электронографическим методом; они установили следующие характеристики:

$$r_{\text{N-F}} = 1,382 \pm 0,009 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{N-Cl}} = 1,730 \pm 0,008 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{F...F}} = 2,160 \pm 0,011 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{F...Cl}} = 2,476 \pm 0,012 \text{ \AA}$$

$$\angle \text{F-N-F} = 103 \pm 1^\circ$$

$$\angle \text{F-N-Cl} = 105 \pm 1^\circ$$

Частоты в ИК-спектре [76—78] представлены в табл. 9 и на рис. 7. Расчет спектра хлордифторамина выполнен также в работе [79].

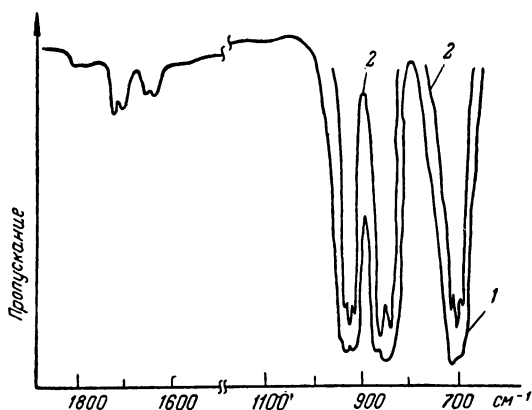


Рис. 7. ИК-спектр хлордифторамина, снятый при 60 мм рт. ст. (1) и 20 мм рт. ст. (2).

Спектр твердого хлордифторамина снят при  $-150^\circ\text{C}$  и в матрице аргона при  $293^\circ\text{C}$ .

Удовлетворительное совпадение частот в спектре газообразного и твердого хлордифторамина, вероятно, указывает на отсутствие межмолекулярного взаимодействия в конденсированной фазе.

Кузяков и Москвитина [77, 79] дважды выполнили расчет колебательного спектра и термодинамических функций хлордифторамина. Для расчета они приняли параметры молекулы по аналогии с другими соединениями фтора и хлора:  $r_{\text{N-F}} = 1,37 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{N-Cl}} = 1,79 \text{ \AA}$ ,

Таблица 9. Частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектре хлордифторамина

Газ				Твердый		Отнесение частот
Основные частоты		Расчет [44]		[78]		
[44]	[78]					
1760						
1693						
1390						
942 <i>P</i>	—	—	—	—	—	
932 <i>Q</i>	932	930,2	953	915 <i>Q</i>	918	$\nu_1$ (A') сим. вал. N—F
920 <i>R</i>	—	—	—	—	—	
860 <i>R</i>	854	855,5	866	830 <i>Q</i>		$\nu_5$ (A'') антисим. вал. N—F
848 <i>P</i>				817 <i>Q</i>	842	
706 <i>P</i>	—	—	—	—	837	
698 <i>Q</i>	698	696,9	703	694 <i>Q</i>	692	$\nu_2$ (A') вал. N—Cl
685 <i>R</i>						
556 <i>Q</i>	556	555,5	543		—	$\nu_3$ (A') деформ. NF <sub>2</sub>
380 <i>Q</i>	378	377	328		366	$\nu_4$ (A'') сим. деформ. Cl—N—F
270 <i>P, R</i>	270		293		382	
					377	$\nu_6$ (A'') антисим. деформ. Cl—N—F

$\text{FNF} = 102^\circ$ ,  $\text{FNCI} = 107^\circ$  Рассчитанные частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) недостаточно хорошо совпали с экспериментальными:

	эксп.	расч.
(A'), $\text{см}^{-1}$	932	1010
(A''), $\text{см}^{-1}$	854	897

После того как Вилковым [75] были получены электронографические данные, Москвитина [44] пересчитала частоты колебательного спектра и термодинамические функции. Рассчитанные частоты представлены в табл. 9; как видно, между расчетом и экспериментом имеется хорошее соответствие.

Термодинамические функции, рассчитанные с использованием правильных геометрических параметров [44], представлены в *Приложении*. Полосы поглощения хлордифторамина в УФ-области спектра имеют длинноволновую границу при 2500 Å. При облучении УФ-светом хлордифторамин диссоциирует с образованием тетрафторгидразина.

Связи в молекуле ковалентны. Несмотря на различия в электроотрицательностях атомов  $\text{N}$  и  $\text{Cl}$ , связь  $\text{N}-\text{Cl}$ , вероятно, не поляризована; на это указывает сходство ИК-спектров газообразного и твердого дифторамина.

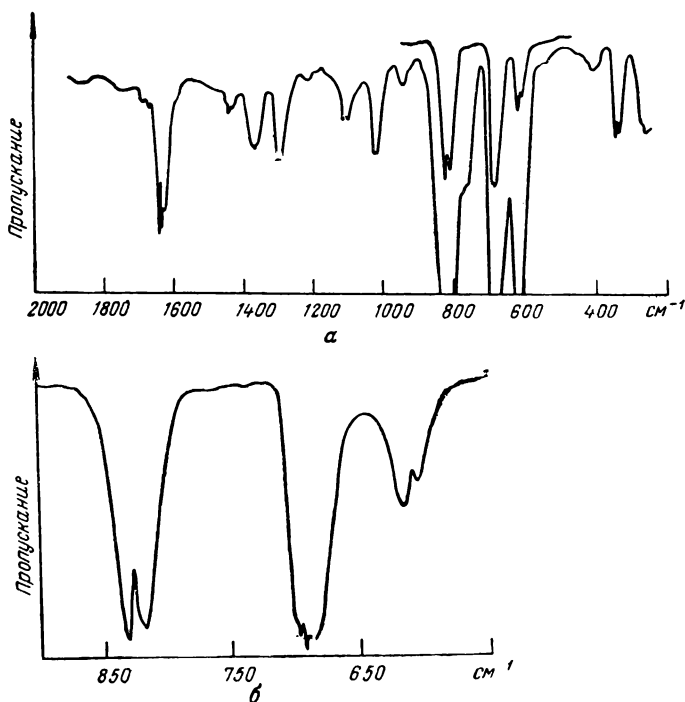


Рис.8. ИК-спектр дихлордифторамина, снятый при 700 мм *рт.* (а) и 80 мм *рт. ст.* (б).

Энергии связей рассчитаны [80] на основании стандартной энтальпии образования в предположении о равенстве энтальпии группы  $\text{NF}_2$  в молекуле и энтальпии радикала  $\cdot\text{NF}_2$ ; энергия диссоциации связей  $\text{NCl}$  и  $\text{NF}$  равны соответственно 34,9 и 70,5 ккал/моль. Сделанное допущение в данном случае более правомочно, чем в случае дифторамина, ибо геометрические параметры группы  $\text{NF}_2$  в хлордифтораминах мало отличаются от параметров радикала  $\cdot\text{NF}_2$ .

Дихлорфторамин. Геометрические параметры молекулы не исследовались. ИК-спектр представлен на рис. 8, а основные частоты [81] в табл. 10.

Таблица 10. Основные частоты (в  $\text{см}^{-1}$ )  
в ИК-спектре дихлорфтораминa [81]

Частота	Интенсивность	Отнесение частот	
1644 } 1633 } 1625 }	слаб.	$\nu_1 + \nu_1$	
1453 } 1445 } 1435 }	оч. слаб.	$\nu_1 +$	
1390 } 1382 } 1375 }	слаб.	$\nu_5 + \nu_5$	
1309 } 1298 }		$\nu_5 + \nu_2$	
1224 } 1157 }	оч. слаб.	$\nu_2 + \nu_2$ $\nu_1 + \nu_6$	
1119 } 1105 }	слаб.	$\nu_5 + \nu_3$	
1030 } 1024 }			
1018 }			
950 } 832 }	оч. слаб.	+	
818 }	сильн.	$(a')$	NF вал.
773 } 765 }	слаб.	$\nu_3 + \nu_6$	
760 }			
698 } 692 }	сильн.	$\nu_5 (a'')$	NCl асим. вал.
686 }			
621 } 609 }	средн.	$(a')$	NCl сим. вал.
555 }			
540 }	аб.	$\nu_4 +$	
418 }			
400 }		$\nu_3 (a')$	FNCl деформ.
352 }			
344 }	средн.	$(a'')$	FNCl деформ.
336 }			
279 }	слаб.	$\nu_4 (a')$	FNCl деформ.
268 }			

Анализ и расчет колебательного спектра не проводили.



## 2.5. ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРЫ ДИФТОРДИАЗИНА

Геометрические параметры дифтордiazинов измерял Бауэр [82] электронографическим методом. Им были установлены следующие параметры:  $r_{N-N} = 1,25 \text{ \AA}$ ,  $r_{N-F} = 1,44 \text{ \AA}$ ,  $\angle F-N-N = 115^\circ$

Исследование было выполнено в 1947 г. Бауэр впервые предположил, что дифтордiazин представляет собой смесь цис- и транс-изомеров. Однако не имея возможности проанализировать эту смесь, Бауэр был вынужден принять соотношение изомеров равным 1 : 1 и отнести полученные геометрические параметры к эквимолекулярной смеси газов. Через 20 лет Бауэр измерил электронографическим методом параметры изомеров дифтордiazина [83]. На этот раз Бауэр работал с отдельными и довольно чистыми изомерами — образец цис-изомера содержал 3% транс-, а образец транс-изомера — 2% цис-дифтордiazина.

Установлены следующие параметры:

	тр-изомер	цис-изомер
$r_{N=N}$ , $\text{\AA}$	$1,2305 \pm 0,010$	$1,2139 \pm 0,012$
$r_{N-F}$ , $\text{\AA}$	$1,3962 \pm 0,008$	$1,4101 \pm 0,009$
$\angle N-N-F$	$105,50 \pm 0,7^\circ$	$114,44 \pm 1,0^\circ$

В цис-изомере  $\angle FNN$  больше, чем в транс-изомере; вероятно, это объясняется тем, что взаимодействие атомов фтора в первом случае сильнее, чем во втором. Этим же объясняется и большая длина связи  $N-F$  (т. е. меньшая энергия диссоциации связи  $N-F$ ) в цис-изомере, а также повышенная химическая активность цис-изомера по сравнению с транс-изомером. Однако энергия связи  $N=N$  в цис-изомере больше, чем в транс-изомере. Вероятно, этим и объясняется близость энтальпий образования обоих изомеров (см. гл. 3).

Кусковский и Вильсон [84] сняли микроволновой спектр смеси изомеров, содержащей 85% цис- и 13% транс-изомера. Полученные результаты они приписали цис-изомеру:

$$r_{N=N} = 1,214 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$r_{N-F} = 1,384 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$\angle F-N-N = 114,5 \pm 0,5^\circ$$

Дипольный момент, рассчитанный для цис-изомера, равен  $0,16 \pm 0,001 D$ .

Как видно, параметры, рассчитанные микроволновым и электронографическим методом, очень хорошо совпадают, однако различия в длине связи N—F превышают ошибку эксперимента.

ИК-спектр цис- и транс-изомеров дифтордиазина представлен на рис. 9.

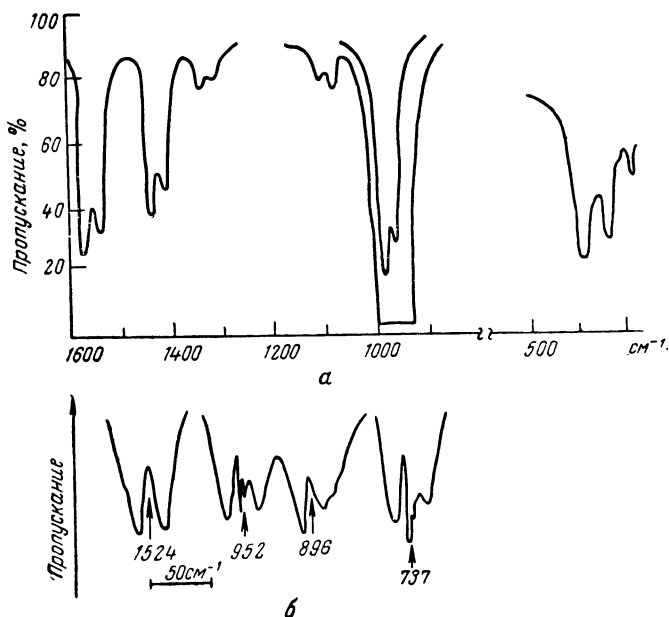
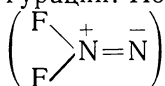


Рис. 9. ИК-спектр транс (а) и цис (б)-изомеров дифтордиазина.

Спектр впервые проанализировал Санборн [85]. Для химически неактивного изомера была принята транс-конфигурация. Спектр активного изомера Санборн не смог интерпретировать исходя из цис-конфигурации. Поэтому он предложил структуру 1,1-изомера



Последующие работы, том числе исследование спектра ЯМР активного изомера [86], установили идентичность обоих атомов азота, и струк-

тура Санборна была признана неправильной. Как показали Эттингер [87] и Кузяков [51], ИК-спектр активного изомера можно трактовать как спектр цис-формы. Спектр комбинационного рассеяния газообразного цис-изомера сняли Кинг и Оверенд [88], ИК-спектр — Санборн [85]; частоты цис-изомера (в  $\text{см}^{-1}$ ) рассчитаны Кузяковым [51] с учетом геометрических параметров, полученных Кусковским и Вильсоном (табл. 11).

Таблица 11. Частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК- и КР-спектрах  
цис- и транс-дифтордиазина

цис-форма			
ИК-спектр [85]	КР-спектр [88]	Расчет [51]	Отнесен
1524	1526	1520	$\nu_1$ (A') сим. вал.
952	945	918	$\nu_4$ (A) асим. вал.
896	884	909	$\nu_2$ (A'') сим. вал.
737	729	744	$\nu_6$
	550	—	
$300 \pm 35$	341	247	$\nu_3$ сим.
транс-форма			
ИК-спектр [85]	КР-спектр [89]	Отнесение частот	
1636	1523	$\nu_2$ вал. N=N	
1010	1018	$\nu_1$ (A') сим. вал. N—F	
989	—	$\nu_4$ (A'') асим. вал. N—F	
592	603	$\nu_3$ (A') сим. деформ. N=N—F	
421	—	$\nu_3$ (A'') асим. деформ.	
360		N N F круг.	

Кинг и Оверенд [90] провели анализ колебательного спектра транс-изомера. Полученная ими вращательная константа соответствует следующим геометрическим параметрам молекулы:  $r_{\text{N-N}} = 1,224 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{N-F}} = 1,397 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{NNF} = 106,3^\circ$ . По мнению авторов, полученные данные совпадают с электронографическими измерениями Бона и Бауэра [83].

Дифтордиазины поглощают в ультрафиолетовой области, начиная с  $\lambda \approx 2200 \text{ \AA}$ . При повышении дав-

ления от 50 до 400 *мм рт. ст.* длинноволновая граница поглощения смещается к 2450 Å.

Термодинамические функции транс-изомера были рассчитаны Путнером [91], который пользовался старыми некорректными геометрическими параметрами, установленными Бауэром. Москвитина [44] рассчитала термодинамические параметры дифтордиазинов (см. Приложение), исходя из геометрических параметров цис-изомера, установленных Кусковским и Вильсоном, и отнес их к обоим изомерам. В связи с этим термодинамические функции транс-изомера могут быть недостаточно точными.

Энергии связей рассчитаны [80] на основании энтальпии образования дифтордиазинов. Если принять  $E_{N-F}$  равной средней энергии диссоциации связи N—F в радикале  $NF_2$ , то для  $E_{N=N}$  получается значение 97,2 ккал/моль.

## 2.6. ОКСИТОРИДЫ АЗОТА

### 2.6.1. Фтористый нитрозил

Структура молекулы FNO изучалась методом микроволновой спектроскопии Магнусоном еще в 1950 г. [92, 93] и Бактоном и др. [94]. Магнусон рассчитал параметры:

$$r_{N-} = 1,52 \text{ Å}$$

$$r_{N-O} = 1,13 \text{ Å}$$

$$\angle ONF = 110^\circ$$

Бактон [94] синтезировал фтористый нитрозил, меченный по азоту, из хлористого нитрозила и фторида серебра. Из микроволнового спектра получены следующие геометрические параметры:

$$r_N \quad \quad \quad 5 \text{ Å}$$

$$r_N \quad \quad \quad 0,003 \text{ Å}$$

$$FNO$$

Как видно, данные Бактона и Магнусона хорошо совпадают. Структура молекулы фтористого нитрозила и ИК-спектр фтористого нитрозила представлены на

рис. 10. Экспериментально найденные частоты колебаний фтористого нитрозила по данным [95—97] представлены ниже:

$\nu$ , см <sup>-1</sup>	521	765	1844	1037	2612
Колебание	$\nu_2$ деф. F—N—O	$\nu_3$ вал. F—N	$\nu_1$ вал. N—O	$2\nu_2$	$\nu_1 + \nu_3$

Магнусон рассчитал по данным микроволнового спектра дипольный момент молекулы, который оказался равным 1,81 D. Дипольный момент связи N—F:

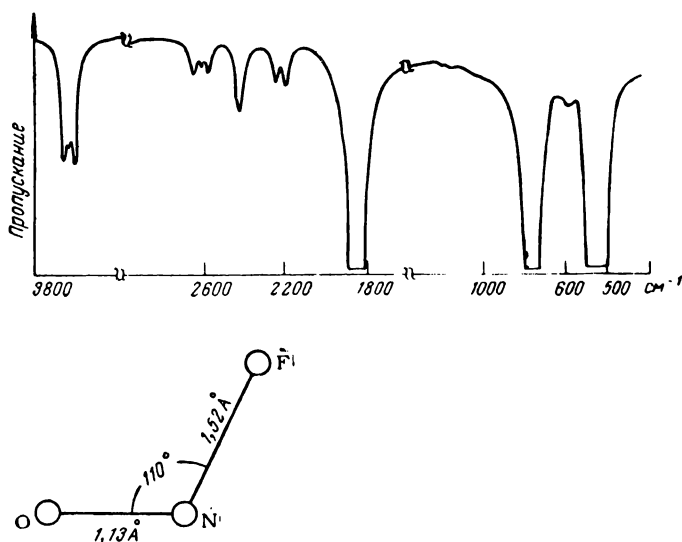


Рис. 10. Структура и ИК-спектр фтористого

выбран равным 1,75 D; при этом направление его вектора противоположно тому, которого следует ожидать, исходя из электроотрицательности атомов азота и кислорода. Как видно из данных Магнусона, во фтористом нитрозиле дипольный момент связи N—F сильно увеличен по сравнению с другими фторидами азота.

Термодинамические функции рассчитали Стефенсон и Джонес [98], используя геометрические параметры, полученные Магнусоном, и данные ИК-спектра (см. Приложение).

Фтористый нитрозил поглощает в ультрафиолетовой области, начиная с  $\lambda = 3000 \text{ \AA}$  [99]. Поглощение весьма интенсивно даже при 1 мм *рт. ст.* Ультрафиолетовый спектр состоит из большого числа диффузных полос.

Аномально большая для фторидов азота длина связи N—F и большой дипольный момент фтористого нитрозила дают основание предполагать, что связь N—F поляризована по типу  $F^{\delta-} - NO^{\delta+}$  (см. ниже).

### 2.6.2. Фтористый нитрил

Смит и Магнусон в кратком реферате [100] приводят рассчитанные по микроволновому спектру параметры молекулы  $FNO_2$  (рис. 11):  $r_{N-F} = 1,35 \text{ \AA}$ ;  $r_{N-O} = 1,23 \text{ \AA}$ ;  $\angle O-N-O = 125^\circ$

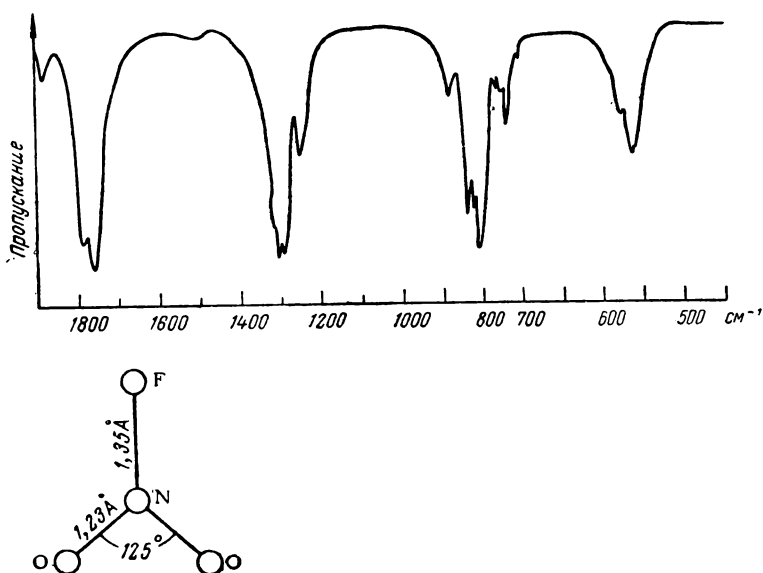


Рис. 11. Структура и ИК-спектр фтористого снятый  
при 20 мм *рт. ст.*

Додд, Ральф и Вудворд [101] сняли ИК спектр газообразного и КР-спектр жидкого вещества при

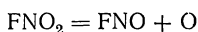
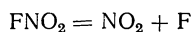
—95 °С; ИК-спектр представлен на рис. 11. Частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) приведены ниже:

ИК-спектр	КР-спектр	Отнесение частот
1312	1306	$\nu_1 (A_1)$ вал. N—O
822	821	$\nu_2 (A_1)$ вал. N—F
460	466	$\nu_3 (A_1)$ деформ. O—N—O
1793	1797	$\nu_4 (B_1)$ асим. вал. N—O
570	555	$\nu_5 (B_1)$ деформ. F—N—O
742	742	$\nu_6 (B_2)$ крут.

Додд и др. [101], определив тип симметрии частот, не дают отнесения частот по связям, за исключением частоты колебания  $\nu_1(A_1)$ .

По микроволновому спектру Смит и Магнусон рассчитали дипольный момент фтористого нитрила, который оказался равным 0,47 D. На основании данных инфракрасного и микроволнового спектров Чуйков-Роукс [102] рассчитал термодинамические функции (см. Приложение).

Энергии диссоциации связей рассчитаны Чуйковым [102] термохимическим методом как энтальпии следующих реакций:



Весьма грубо отождествляя энтальпию реакции с энергией диссоциации соответствующей связи, Чуйков считает, что  $E_{\text{N-F}} = 46$  ккал/моль,  $E_{\text{N-O}} = 62$  ккал/моль.

### 2.6.3. Окситрифторид азота

Структура окситрифторида азота исследована методом газовой электронографии при 20 °С [416], некоторые сведения о структуре имеются также в работах [103, 104]. Геометрические характеристики молекулы (рис. 12) по данным [416] следующие:

$$\begin{aligned} r_{\text{N-F}} &= 1,431 \quad 0,003 \text{ \AA} & r_{\text{N=O}} &= 1,158 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ r_{\text{O...F}} &= 2,214 \pm 0,013 \text{ \AA} & r_{\text{F...F}} &= 2,206 \pm 0,015 \text{ \AA} \\ \angle \text{O-N-F} &= 117,1 \pm 0,8^\circ & \angle \text{F-N-F} &= 100,8 \pm 1,1^\circ \end{aligned}$$

Авторы [416] отмечают, что характер связей в молекуле трудно интерпретировать. Расстояние N—F

длиннее, а расстояние N—O короче тех величин, которые рассчитываются с учетом разницы в электроотрицательностях атомов. Межатомное расстояние N—O соответствует двойной связи между атомами. В таком случае в молекуле должно быть пять ковалентных связей. Авторы считают невозможной для молекулы окситрифторида азота структуру, подобную структуре окиси триметиламина с полярной связью N—O и предлагают для окситрифторида азота резонансные структуры с пятью ковалентными связями.

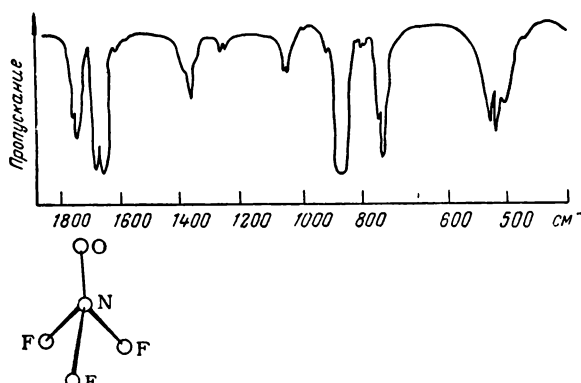


Рис. 12. Структура и ИК-спектр окситрифторида азота, снятый при 20 мм рт. ст.

ИК-спектр вещества приведен на рис. 12; основные частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) представлены ниже [105, 106]:

Основные частоты	Отнесение частот
3350	$2\nu_1$
1771	$2\nu_4$
1691	$\nu_1$ вал. N—O
1625	$\nu_2 + \nu_4$
1420	$\nu_3 + \nu_4$
1267	$\nu_2 + \nu_3$
1060	$2\nu_3; \nu_3 + \nu_5$
938	$\nu_3 + \nu_6$
883	$\nu_4$ асим. вал. N—F
801	$2\nu_6$
743	$\nu_2$ сим. вал. N—F
558	$\nu_5$ асим. деформ. O—N—F
528	$\nu_3$ сим. деформ. O—N—F
400	$\nu_6$ асим. деформ. F—N—F



ИК-спектр указывает на тетраэдрическую симметрию  $C_{3v}$  молекулы: в спектре обнаруживаются необходимые 6 основных полос симметрии.

Анализ ИК-спектра молекулы [105], выполненный до электронографического измерения геометрии молекулы, проводился в допущении о геометрических параметрах, сделанных по методу аналогии. По аналогии с молекулами, содержащими связь N—O (FNO, FNO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>), авторы принимают длину связи N—O равной 1,15 Å. Угол F—N—F принят равным 109°28'

С учетом этих допущений по значению момента инерции найдено, что  $r_{N-F} = 1,48$  Å. Рассчитанные на основании этих структурных параметров термодинамические функции окситрифторида азота (см. Приложение) нельзя считать окончательно установленными.

Спектр комбинационного рассеяния снимали при —196 °C в пленке твердого вещества [107]. Наиболее интенсивная частота в спектре  $522\text{ см}^{-1}$ ; наблюдались также частоты 398, 535, 727, 835  $900\text{ см}^{-1}$ . Частота колебаний N—O, проявляющаяся в ИК-спектре как пик при  $1687\text{ см}^{-1}$ , в КР-спектре не проявлялась.

Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  интерпретируется в предположении, что молекула имеет структуру высокосимметричную относительно атома азота [106].

Масс-спектр [106] окситрифторида обнаруживает преимущественно ионы, полученные при диссоциации связи N—F, но не N—O:

$m/e$	14	16	19	24,5	30
Относительная интенсивность,	12,5	3,7	9,8	0,8	100
Ион	N <sup>+</sup>	O <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>	FNO <sup>2+</sup>	NO <sup>+</sup>

$m/e$	33	49	52	68	87
Относительная интенсивность,					
%	4,1	1,6	1,3	78,1	0,2
Ион	NF <sup>+</sup>	FNO <sup>+</sup>	NF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	F <sub>2</sub> NO <sup>+</sup>	F <sub>3</sub> NO <sup>+</sup>

По данным микроволнового спектра рассчитан дипольный момент [104]; он оказался весьма малым — 0,39 D, что дает дополнительное доказательство высокой симметрии молекулы.

Окситрифторид азота поглощает в ультрафиолетовой области, начиная с  $\lambda = 2200$  Å. Спектрофотометрическая кривая окситрифторида азота представлена

на рис. 13. Максимум поглощения приходится на 1900 Å, сечение поглощения  $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$

При облучении твердого вещества, охлажденного до  $-196^\circ\text{C}$ , в небольшом количестве образуется радикал  $\cdot\text{ONF}_2$ .

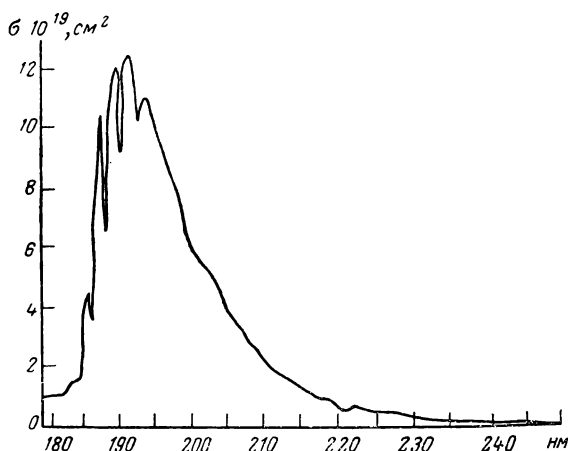


Рис. 13. Зависимость коэффициента поглощения окситрифторида азота от длины волны.

В табл. 12 даны межатомные расстояния, валентные углы и частоты валентных колебаний N—F-связи.

Как видно из табл. 12, у фторидов азота, содержащих группу  $\text{NF}_2$ , наблюдаются небольшой диапазон изменения длины связи N—F: от 1,363 у  $\text{NF}_2$  до 1,400 Å у  $\text{NF}_2\text{H}$ . Соответственно мало меняются частоты валентных симметричных и асимметричных колебаний ( $932\text{—}1074 \text{ см}^{-1}$  и  $854\text{—}1003 \text{ см}^{-1}$ ), т. е. они изменяются в пределах приблизительно  $150 \text{ см}^{-1}$ . Частоты колебаний N—F можно надежно использовать для аналитического определения фторидов азота. Угол F—N—F в группе  $\text{NF}_2$  остается приблизительно постоянным (в пределах  $2^\circ$ ). Для небольшого числа неорганических объектов приблизительно постоянство параметров группы  $\text{NF}_2$ , безусловно, наблюдается, однако это положение следует рассмотреть для большего числа соединений, и в первую очередь для органофтораминов.

Постоянство параметров иллюстрирует структурную и термохимическую устойчивость группы  $\text{NF}_2$ , проявляющуюся в химических превращениях фторидов азота. Это постоянство важно для термохимических расчетов, так как позволяет допустить, что энтальпия  $\text{NF}_2$ -группы в разных соединениях почти одинакова.

Выпадают из общей закономерности оксифториды азота, причем, если для фтористого нитрила это отклонение невелико, то для фтористого нитрозила длина связи  $\text{N—F}$  и дипольный момент отклоняются сильно. Фтористый нитрозил аномален не только по структурным параметрам, но и по температуре кипения, которая чрезмерно высока; по химическим свойствам фтористый нитрозил также не похож на другие фториды азота (см. гл. 4).

Во фтористом нитрозиле наряду с удлинением связи  $\text{N—F}$  наблюдается уменьшение длины связи  $\text{N—O}$ , что характерно для катиона нитрозила  $\text{NO}^+$ ; длины связей  $\text{N—O}$  равны: 1,062 Å в  $\text{NO}^+$ ; 1,136 Å в  $\text{FNO}$ ; 1,150 Å в  $\text{NO}$ . Поэтому молекулу фтористого нитрозила можно рассматривать как полярную, содержащую полярные группы  $\text{NO}^{\delta+} \text{— F}^{\delta-}$ .

Таблица 12. Межатомное расстояние  $\text{N—F}$ , угол  $\text{F—N—F}$  и частоты валентных колебаний во фторидах азота

Вещество	$r_{\text{N—F}}$ Å	$\text{F—N—F}$ , град	$\nu_{\text{N—F}}$ см <sup>-1</sup> , (сим.)	$\nu_{\text{N—F}}$ см <sup>-1</sup> , (асим.)	Дипольный момент, $D$
$\text{NF}_3$	,371	102,9	1050	905	0,21
$\text{NF}_2\text{H}$	,400	102,9	972	888	1,93
$\text{NF}_2\text{Cl}$	,38	102 103±4	932	855	—
$\text{N}_2\text{F}_4$	1,393	103,7	1018 934	1003 958	,27
$\text{NF}_2$	1,363	102,5	1074	930	—
<i>цис</i> - $\text{N}_2\text{F}_2$	1,410	—	896	952	0,16
<i>транс</i> - $\text{N}_2\text{F}_2$	1,396	—	1010	989	—
$\text{NFCl}_2$	—	—	840	—	—
$\text{FNO}$	1,52	—	765	—	1,81
$\text{FNO}_2$	1,35	—	821	—	0,47
$\text{F}_3\text{NO}$	1,431	100,8	743	883	0,39

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОВ АЗОТА

---

### 3.1. СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

В настоящее время известно три группы калориметрических методов для определения энтальпий образования фторидов азота: 1) сжигание фторсодержащих окислителей с аммиаком или водородом, 2) реакция фторных окислителей с водными растворами восстановителей, 3) реакция фторидов с элементарным бором. Первый метод, аналогичный классическим термохимическим реакциям сжигания вещества в кислороде, развивается в работах Армстронга и др. [2]. Второй метод разработан Панкратовым и Зерчениновым [109, 110] на основе реакций нитрата фтора и фторидов азота с водными растворами иодистого калия или щелочи. Третий метод развит в работах Людвига, Купсера и Синке [111—113]; метод дает хорошие результаты, но нуждается в подборе условий и доказательстве того, что взаимодействие фторидов азота и бора протекает полностью и ведет к образованию только трехфтористого бора и азота.

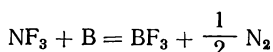
Панкратов и Зерченинов определили энтальпии образования фторидов азота путем калориметрирования их реакций с водным раствором иодистого калия. Большинство фторидов азота являются энергичными окислителями, и поэтому этот метод имеет преимущества перед обычным методом сжигания, ибо он более прост и свободен от таких недостатков, как образование в продуктах реакции комплекса  $\text{NH}_3 \cdot n\text{HF}$  с переменным  $n$ . Однако для фторидов азота, медленно реагирующих с иодистым калием, таких как  $\text{NF}_3$  и  $\text{N}_2\text{F}_4$ , метод непригоден.

Энтальпия образования трифторида азота определялась в работах [111—117].

Руфф и Валлауэр [114] измеряли тепловой эффект реакции трифторида азота с водородом и рассчитали  $\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -26 \pm 2$  ккал/моль. Зерченинов [80] пересчитал данные Руффа, используя более правильное значение стандартной энтальпии образования фтористого водорода. После уточнения величина  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$  становится равной  $-28,1 \pm 1,9$  ккал/моль.

Армстронг и др. [115] определили теплоты реакций  $\text{NF}_3$  с водородом и с аммиаком, по которым получили значения  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ , равные соответственно  $-30,7$  и  $-29,4 \pm 2,1$  ккал/моль. Пересчитанные Зерчениновым величины соответственно равны  $-32,4 \pm 3,3$  и  $-28,7 \pm 2,1$  ккал/моль.

Людвиг и Купер [111] калориметрировали реакцию  $\text{NF}_3$  с бором:



и получили  $H_{f, 298}^{\circ} = -30,4 \pm 1,4$  ккал/моль. Зерченинов, применив более правильное значение  $\Delta H_f^{\circ}$  трехфтористого бора, уточнил эту величину:  $\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -31,95 \pm 1,22$  ккал/моль.

В Справочнике «Термические константы веществ» [116] приведено значение  $\Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{NF}_3) = -30,1 \pm 2$  ккал/моль.

Зерченинов, Чесноков и Панкратов [117] определили энтальпию образования трифторида азота сжиганием его с водородом. В этой работе особое внимание уделялось чистоте исходного  $\text{NF}_3$ , которая подтверждалась ИК- и масс-спектроскопическими анализами и хроматографией. Среднее из 10 опытов значение энтальпии образования  $\text{NF}_3$  равно  $-32,3 \pm \pm 1,2$  ккал/моль.

Синке [112], повторив работы Руффа и Армстронга по сжиганию трифторида азота в водороде, получил  $\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -29,13 \pm 1,1$  ккал/моль. Синке [113] определил также энтальпию образования  $\text{NF}_3$  путем калориметрирования реакции разложения трифторида азота и нашел, что  $\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -31,44 \pm 0,30$  ккал/моль [113].

В табл. 13 суммированы все работы по определению энтальпий образования трифторида азота. В результате определений средневзвешенного значения для три-

Таблица 13. Энтальпии образования фторидов азота

Соединение	Автор	Год	Реакция	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ \text{ ккал/моль}$	
				данные авторов	расчет [80]
$\text{NF}_3$	Руфф и Валлауэр [114]	1931	$\text{NF}_3 + 3/2 \text{H}_2 = 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{HF}$	$-26 \pm 2$	$-28, 1 \pm 3$
	Армстронг и сотр. [115]	1959	$\text{NF}_3 + 3/2 \text{H}_2 = 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{HF}$	$-30, 7 \pm 3, 4$	$-32, 4 \pm 3, 4$
	Армстронг и сотр. [115]	1959	$\text{NF}_3 + 4\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{NH}_4\text{F}$	$-29, 4 \pm 2, 1$	$-28, 8 \pm 2, 4$
	Людвиг и Купер [111]	1963	$\text{NF}_3 + \text{B} = \text{BF}_3 + 1/2 \text{N}_2$	$-30, 4 \pm 1, 4$	$-31, 9 \pm 2, 2$
	Цесноков, Зерченинов, Панкратов [117]	1968	$\text{NF}_3 + 3/2 \text{H}_2 = 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{HF}$		$-32, 4 \pm 1, 0$
	Синке [112]	1965	$\text{NF}_3 + 3/2 \text{H}_2 = 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{HF}$		$-29, 13 \pm 1,$
	Синке [113]	1967	$\text{NF}_3 \longrightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{F}_2$	$-31, 4 \pm 0, 3$	
$\text{N}_2\text{F}_4$ цис- $\text{N}_2\text{F}_2$				Средневзвешенное	
	Армстронг [108]	1960	$\text{N}_2\text{F}_4 + 16/3 \text{NH}_3 = 5/3 \text{N}_2 + 4\text{NH}_4\text{F}$	$-2, 0 \pm 2, 5$	$-31, 57 \pm 0, 16$ $-1, 2 \pm 3, 0$
	Армстронг, Маранц и сотр. [118]	1963	$\text{N}_2\text{F}_2 + 8/3 \text{NH}_3 = 4/3 \text{N}_2 + 2\text{NH}_4\text{F}$	$+16, 4 \pm 1, 2$	$16, 8 \pm 1, 2$

	Панкратов, Зерченинов и др. [110]	1963	$N_2F_2 + 3KI = 2KF + KI_3 + N_2$	$25,6 \pm 1,3$	$24,1 \pm 0,9$
<i>транс-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub></i>	Армстронг, Маранц [118]	1963	$N_2F_2 + 8/3 NH_3 = 4/3 N_2 + 2 NH_4F$	$19,4 \pm 1,2$	$19,8 \pm 1,2$
	Панкратов, Зерченинов [110]	1963	$N_2F_2 + 3KI = 2KF + KI_3 + N_2$	$25,6 \pm 1,3$	$24,1 \pm 0,9$
NF <sub>2</sub> Cl	Зерченинов, Панкратов и сотр. [120]	1966	$NF_2Cl + 3/2 KI = KCl + 1/2 KI_3 + 1/2 N_2F_4$	$4,0 \pm 3,1$	$4,0 \pm 1,6$
NF <sub>2</sub> H	Панкратов, Зерченинов и сотр. [121]	1967	$NF_2H + 3H^+ + 6I^- = 2F^- + 2I_3^- + NH_4^+$	$-15,6 \pm 3,7$	$-16,7 \pm 1,2$
NF <sub>2</sub> NO	Джонсон и Кольбурн [126]	1963	$2NF_2NO \longrightarrow N_2F_4 + 2NO$	$20,4 \pm 1,4$	$20,8 \pm 2,6$
FNO	Джонсон и Бертин [112]	1959	$F_2 - 2NO + 2FNO$	$-15,8 \pm 1,8$	—
	Чесноков, Каграманов [123]	1972	$FNO + OH^- + O_2 \longrightarrow F^- + NO_3^- + H_2O$	$-14,4 \pm 1,5$	—
FNO <sub>2</sub>	Андерсон и Мак-Ларен [124]	1962		$-19 \pm 2$	
	Хезерингтон и др. [125]	1963	$FNO_2 + H_2O = HF + HNO_3$	$-26$	

фторида азота получено  $\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -31,57 \pm 0,16$  ккал/моль. Эту величину и следует рекомендовать, как наиболее правильную.

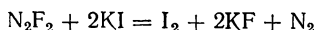
Стандартная энтальпия образования тетрафторгидразина принимается, по сообщению Армстронга [108], равной  $-2,0 \pm 2,5$  ккал/моль. Однако экспериментальная работа, на основании которой можно было бы оценить сделанные авторами допущения и неточности, не описана. Имеется лишь сообщение в обзорной работе Армстронга [108], что эта величина определена в результате калориметрирования реакции  $N_2F_4$  с аммиаком.

По пересчетам Зерченинова, который ввел в расчет энтальпию образования фтористого водорода, энтальпия образования тетрафторгидразина равна  $-1,2 \pm 2,4$  ккал/моль. В Справочнике [116] принято  $\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -1,2 \pm 2,5$  ккал/моль.

Панкратов, Зерченинов, определяя  $\Delta H_f^{\circ}$  дифторамина, калориметрировали две реакции, в одной из которых образовался тетрафторгидразин (см. ниже). Для расчетов  $\Delta H_f^{\circ}$  дифторамина они пользовались сообщенной Армстронгом величиной  $\Delta H_f^{\circ}(N_2F_4)$ . Результаты для обеих реакций совпадали. Это подтверждает, что энтальпию образования тетрафторгидразина, сообщенную Армстронгом, можно считать достаточно достоверной.

Энтальпии образования цис- и транс-изомеров дифтордиазина определили одновременно Армстронг и Маранц [118], а также Панкратов и др. [110]. Армстронг применил предложенный им метод сжигания окислителя в аммиаке и нашел, что для цис-изомера  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$  равна  $16,4 \pm 1,2$ , а для транс-изомера  $-19,4 \pm 1,2$  ккал/моль.

Панкратов, Зерченинов и др. калориметрировали реакцию



Они работали со смесями изомеров дифтордиазина различного состава; с иодистым калием реагировал только цис-изомер. Для  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$  было установлено значение, равное  $25,6 \pm 1,3$  ккал/моль.

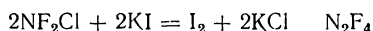
Панкратов и Соколов [119] изучали равновесное превращение изомеров дифтордиазина и установили,



что энтальпия изомеризации близка к нулю (см. разд. 4.6.1). Поэтому полученное Панкратовым и Зерчениновым значение  $\Delta H_f^\circ, 298$ , равное 25,6 ккал/моль, относится как к цис-, так и к транс-изомеру и отличается от данных Армстронга [118].

Полученная Армстронгом и Маранцем разница в энтальпиях образования изомеров  $N_2F_2$ , равная 3 ккал/моль, намного превышает энтальпию изомеризации, определенную в работе [119] и рассчитанную Москвитиной и Кузяковым по спектроскопическим данным [44]. По-видимому, в работе Армстронга могли быть допущены неточности. Поэтому в сводную таблицу термодинамических функций (табл. 14) включены значения  $\Delta H_f^\circ, 298$  для цис- и транс-изомеров дифтордиазина, взятые из работы [110].

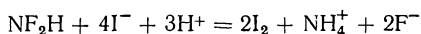
Энтальпия хлордифторамина определена Зерчениновым, Чесноковым и Панкратовым [120] по реакции с водным раствором иодистого калия:



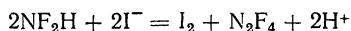
Среднее из 14 опытов значение  $\Delta H_f^\circ, 298$  равно  $4,0 \pm \pm 1,6$  ккал/моль. Большая погрешность результата во многом определяется погрешностью в энтальпии образования  $N_2F_4$ . Других опубликованных термохимических работ с хлордифторамином нет.

Панкратов, Зерченинов и др. [121] определили энтальпию образования дифторамина. Дифторамина получали гидролизом водного раствора  $N,N'$ -диформочевины непосредственно в опыте и вытесняли из реактора током азота.

В зависимости от условий эксперимента дифторамина взаимодействует с иодистым калием или по реакции



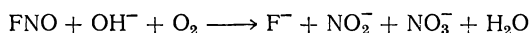
либо по реакции



В обоих случаях было получено одно и то же значение энтальпии ( $-15,6 \pm 3,7$  ккал/моль). После пересчета, связанного с уточнением данных для фтористого водорода,  $\Delta H_f^\circ (NF_2H)$  составляет  $-16,7 \pm \pm 1,2$  ккал/моль.

Энтальпия образования фтористого нитрозила ( $15,8 \text{ ккал/моль}$ ) определена Джонстоном и Бертиным [122], которые провели в калориметре реакцию фтора с окисью азота. В работе [122] отсутствует ряд методических подробностей и не указана ошибка определения. Данные тем более нуждаются в проверке, что экспериментальная работа с фтористым нитрозилом весьма сложна; вещество легко реагирует с материалом аппаратуры, при этом возможно образование окиси и двуокиси азота.

Чесноков, Каграманов и др. [123] определили энтальпию образования фтористого нитрозила калориметрированием его реакции с водным раствором едкого кали. Для окисления образующейся окиси азота к фтористому нитрозилу добавляли кислород. Реакция фтористого нитрозила с водным раствором щелочи в присутствии кислорода передается стехиометрическим уравнением



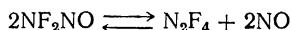
Реакция многостадийна; соотношения продуктов реакции меняются в зависимости от условий опыта. Коэффициенты уравнения определялись по экспериментально найденным количествам фторид-, нитрит- и нитрат-ионов.

В результате для стандартной энтальпии образования фтористого нитрозила было найдено значение  $-14,4 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$ . Энтальпия образования жидкого фтористого нитрозила при температуре кипения ( $-59,9^\circ\text{C}$ ) равна  $-19,8 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$ .

Для энтальпии образования фтористого нитрила в литературе сообщаются два значения:  $-19$  и  $-26 \text{ ккал/моль}$ , однако экспериментальные работы по определению энтальпии отсутствуют. Авторы работы [124] ссылаются на частное сообщение Андерсона и Мак-Ларсна, которые нашли, что  $\Delta H_{f, 298}^\circ = -19 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ ; при этом не сообщается даже калориметрируемая реакция. В компиляционной статье [125] упоминается, что Хезерингтон и Робинсон измерили теплоту гидролиза фтористого нитрила и рассчитали величину  $\Delta H_{f, 298}^\circ = -26 \text{ ккал/моль}$ .

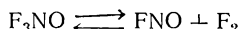
Для нестабильного нитрозодифторамина  $\text{NF}_2\text{NO}$  Джонсон и Кольбури [126] сообщили, что  $\Delta H_{f, 298}^\circ$

$= 20,4 \pm 1,4$  ккал/моль, которую они определили в результате исследования равновесия диссоциации



Экспериментальные термохимические данные о  $\text{FN}_3$ ,  $\text{NFCI}_2$ ,  $\text{F}_3\text{NO}$  отсутствуют.

Энтальпия образования  $\text{F}_3\text{NO}$  рассчитана из данных [127] по равновесию



и найдена равной  $-32,8 \pm 2,6$  ккал/моль. Авторы [127] рассчитали по энергиям связи  $\Delta H_{f, 298}^\circ = -31$  ккал/моль, однако они не сообщают, какие величины энергий диссоциации связей принимались в расчете. В измерении равновесия диссоциации оксидтрифторида имеются погрешности (см. гл. 4) и поэтому  $\Delta H_{f, 298}^\circ = -32,8 \pm 2,6$  ккал/моль не может быть нами рекомендована.

Имеющиеся в литературе сведения об энтальпиях образования суммированы в табл. 13 (наиболее надежные значения представлены в сводной табл. 14).

По определенным стандартным энтальпиям образования рассчитаны [80] термохимические энергии связи (в ккал/моль) во фторидах азота:

	$\text{NF}_3$	$\text{N}_2\text{F}_4$	$\text{N}_2\text{F}_2$	$\text{NF}_2\text{Cl}$
Связь N—F	60,3 (первая)	70,5	70,5	70,5
Другие связи	67,1 (средняя)	21,0	97,2	34,9
		(N—N)	(N—N)	(N—Cl)

	$\text{NF}_2\text{H}$	$\text{NF}_2\text{NO}$	$\text{FNO}$	$\text{FNO}_2$
Связь N—F	70,5	70,5	56,4	46,0
Другие связи	77,6	10,7		
	(N—H)	(N—N)		

В этих расчетах использованы стандартные энтальпии атомных газов [16]. Энергия связи N—N в  $\text{N}_2\text{F}_4$  рассчитана как средневзвешенное значение из результатов пяти работ [7, 64, 128—130]. Энергия связи N—F в группе  $\text{NF}_2$  для всех веществ принималась постоянной. Для сопоставления ниже приведены значения

энергии связей N—Cl, N—H и N—N в N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, ClNO, ClNO<sub>2</sub> (в ккал/моль) [131]:

$$\begin{aligned} E_{\text{N-Cl}}(\text{ClNO}) &= 38; & E_{\text{N-Cl}}(\text{ClNO}_2) &= 30; \\ E_{\text{NH}_2\text{-H}}(\text{NH}_3) &= 103; & E_{\text{N-H}}(\text{NH}_3) &= 93; \\ E_{\text{N-N}}(\text{N}_2\text{H}_4) &= 60; & E_{\text{N-N}}(\text{N}_2\text{O}_4) &= 13. \end{aligned}$$

### 3.2. ЭНТРОПИИ, ТЕПЛОЕМКОСТИ, ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Термодинамические функции [133] фторидов азота рассчитаны для большинства веществ статистическим методом на основании известных данных о структуре молекул (см. гл. 2). Точность этих расчетных данных определяется надежностью сведений о структуре молекул.

Значения энтропии  $S_T^\circ$ , приведенного изобарного потенциала  $\Phi^*$  и разности  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для трифторида азота рассчитаны авторами Справочника [133] и приведены в *Приложении*. При расчете термодинамических функций для NF<sub>3</sub> за основу взяты надежно установленные структурные параметры молекулы и спектральные данные (ИК-спектр).

Пирс и Пейс [132] экспериментально определили температурную зависимость теплоемкости трифторида азота в интервале температур от 12,67 до 144,15 °K ( $t_{\text{кип}}$ ) и теплоты фазовых переходов. По этим данным авторы вычислили энтропию NF<sub>3</sub> в состоянии идеального газа, которая равна 54,50 э. е. при температуре кипения, что находится в хорошем соответствии с расчетным значением (54,61 э. е.).

Термодинамические функции радикала ·NF<sub>2</sub> приведены в Справочнике [133], а также в работе Гармони и Майера [134]. Гармони и Майер использовали для статистических расчетов структурные параметры радикала ·NF<sub>2</sub>, полученные ими в результате спектрального исследования радикала в матрице азота при 20 °K ( $r_{\text{N-F}} = 1,37 \text{ \AA}$ , F—N—F = 104,2°). Авторы Справочника [133] оценили структурные параметры радикала по аналогии молекулы NF<sub>3</sub> и радикала NF<sub>2</sub> с молекулой NH<sub>3</sub> и радикалом NH<sub>2</sub>. Для длины связи N—F они выбрали значение 1,37 Å, для ∠F—N—F — 100°. Несмотря на некоторое различие полученных

молекулярных постоянных, термодинамические функции радикала  $\cdot\text{NF}_2$ , приведенные в Справочнике [133] и рассчитанные Гармони и Майером [134], близки, например, для  $S_T^\circ$ :

$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^\circ [133]$	$S_T^\circ [134]$
291,15	59,974	59,70
3000	89,021	88,79

Поскольку расчеты, представленные в Справочнике [133], выполнены в большем объеме, чем в работе [134]; мы воспроизводим данные [133].

Термодинамические функции — приведенные изобарные потенциалы  $\Phi_T^\circ$ , энтропии  $S_T^\circ$ , теплоемкости  $H_T^\circ - H^\circ$  тетрафторгидразина, хлордифторамина, цис- и транс-изомеров дифтордиамина, дифторамина, окситрифторида азота, фтористого нитрозила, фтористого нитрила и окситрифторида азота даны в *Приложении*:

Функции рассчитаны статистическим методом по структурным параметрам молекул, рассмотренным в гл. 2. Поскольку геометрические параметры  $\text{F}_3\text{NO}$  и  $\text{NFCl}_2$  ненадежны, термодинамические функции этих веществ нуждаются в уточнении.

Стандартные изобарные потенциалы  $\Delta G_{298}^\circ$ , а также зависимости изобарных потенциалов от температуры рассчитаны в работе [135].

В сводной табл. 14 суммированы стандартные термодинамические функции фторидов азота — энтальпии образования  $\Delta H_{f, 298}^\circ$ , энтропии образования  $S_{f, 298}^\circ$ , изобарные потенциалы  $\Delta G_{f, 298}^\circ$ , приближенная зависимость изобарного потенциала от температуры  $\Delta G_T^\circ$ .

Таблица 14. Термодинамические функции фторидов азота

Вещество	$\Delta H_{f, 298}^\circ$ ккал/моль	$S_{f, 298}^\circ$ кал/(моль·град)	$\Delta G_{f, 298}^\circ$ ккал/моль	$\Delta G_T^\circ$ кал/моль
$\text{NF}_3$	$-31,6 \pm 0,16$	62,28	$-21,38$	$32,6T - 31\,570$
$\text{N}_2\text{F}_4$	$-2,0 \pm 2,5$	73,11	18,72	$69,6T - 2000$
$\text{NF}_2\text{Cl}$	$4,0 \pm 1,6$	68,08	12,91	$30,0T - 4000$
цис- $\text{N}_2\text{F}_2$	$25,6 \pm 1,3$	66,99	33,71	$36,9T - 25\,600$
транс- $\text{N}_2\text{F}_2$	$25,6 \pm 1,3$	62,52	35,05	$41,7T - 25\,600$
$\text{NF}_2\text{H}$	$-15,6 \pm 3,7$	60,40	7,69	$26,53T - 15\,600$
$\text{FNO}$	$-15,8 \pm 1,8$	59,27	$-12,12$	$12,5T - 15\,800$
$\text{FNO}_2$	$-19 \pm 2$	62,18	$-7,60$	$34,0T - 19\,000$
$\text{F}_3\text{NO}$	-32	66,30	—	—

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОВ АЗОТА

---

Химическое поведение фторидов азота отличается многообразием.

Характерная особенность группировки  $\text{NF}_2$  в том, что она термически и кинетически устойчива и легко образуется в реакциях различных фторидов азота: из трифторида азота при фторирующем отщеплении атома фтора, из тетрафторгидразина при его диссоциации на два дифтораминарадикала, из хлордифторамина при хлорировании, из дифторамина. Радикал  $\cdot\text{NF}_2$  оказывается химически малоактивным и, следовательно, долгоживущим. Все это означает, что способность к образованию радикала  $\cdot\text{NF}_2$  с последующим его дифтораминарованием является важнейшим свойством многих фторидов азота.

Выше указывалось, что энергия диссоциации связи  $\text{N—F}$  составляет 50—70 ккал/моль. Относительно малое значение этой величины обуславливает способность связи  $\text{N—F}$  к гомолитической диссоциации с образованием атома  $\text{F}$ , вступающего в реакции фторирования. Поэтому все фториды азота обладают фторирующим действием, которое у разных представителей класса проявляется в различной степени, например, в сильной степени у дифтордиазинов, фтористого нитрозила и фтористого нитрила и в меньшей степени — у тетрафторгидразина, хлордифторамина и трифторида азота.

Связь  $\text{N—F}$ , помимо гомолитической диссоциации, способна к гетеролитическому распаду, наступающему при действии сильных льюисовых кислот ( $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{BF}_3$  и др.). Гетеролитическая реакция отщепления  $\text{F}'$ , означающая внутримолекулярную окислительно-восстановительную деструкцию ковалентной связи  $\text{N—F}$ ,

термодинамически выгодна и, по-видимому, протекание такой реакции определяется характером образующегося катиона и возможностью стабилизации молекулы анионом. Такой тип гетеролитического расщепления связи N—F, давно известный для фтористого нитрозила и нитрила, был недавно установлен также для дифтордиамина (цис-изомера), тетрафторгидразина и окситрифторида азота. При гетеролитическом распаде фторидов азота образуются следующие катионы:  $N_2F^+$  (для  $N_2F_2$ ),  $N_2F_3^+$  (для  $N_2F_4$ ),  $NO^+$  (для FNO),  $NO_2^+$  (для FNO<sub>2</sub>),  $F_2NO^+$  (для F<sub>3</sub>NO),  $NF_4^+$  (для NF<sub>3</sub> + F<sub>2</sub>).

Наличие пары неподеленных электронов азота в молекуле фторидов азота также накладывает отпечаток на химическую специфику веществ. Хотя эта пара локализована за счет соседства электроотрицательных атомов фтора, все же многие фториды азота способны образовывать аддукты с донорно-акцепторной связью. Наиболее легко образует такие аддукты дифторамина. Весьма ориентировочно можно принять [136], что способность к образованию аддуктов с одним и тем же реагентом убывает в ряду  $NF_2H > C_2H_5NF_2$ ,  $CH_3NF_2 > NF_2Cl > N_2F_4 > NF_3$ .

Таким образом, многообразие химических свойств фторидов азота проявляется в реакциях дифтораминирования, гомолитических реакциях фторирования, гетеролитических реакциях элиминирования F<sup>-</sup>, приводящих к образованию солей с фторазотными, оксифторазотными или оксиазотными катионами, и в реакциях комплексообразования.

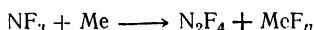
#### 4.1. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОВ АЗОТА

Все фториды азота, за исключением дифторамина, дихлорфторамина и азида фтора, достаточно термически стабильны. Естественно, что при работе с фторсодержащими окислителями, в том числе фторидами азота, под обычными следует понимать условия, обеспечивающие чистоту, отсутствие влаги и пассивацию (образование фторидной пленки) аппаратуры. В то же время стабильность отдельных веществ различна и

сильно зависит от характера заместителя у связи N—F

Наиболее стабильны трифторид азота и оксифториды — фтористый нитрозил и фтористый нитрил. Высокостабилен также и окситрифторид азота. Первые три вещества, имеющие отрицательный изобарный потенциал образования, термодинамически стабильны. Из зависимости  $\Delta G_T^\circ$  от температуры, представленной в табл. 14, следует, что  $\Delta G_T^\circ$  уменьшается с ростом температуры.

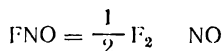
Трифторид азота  $\text{NF}_3$  имеет  $\Delta G_T^\circ = 0$  при 900 °K, следовательно, вплоть до этой температуры распад  $\text{NF}_3$  на элементы термодинамически не возможен. Какая-либо иная реакция разложения трифторида азота неизвестна. Поэтому трифторид азота обнаруживает редкую термическую устойчивость, что ставит его в один ряд с наиболее стабильными веществами. Однако не следует забывать, что  $\text{NF}_3$  — это окислитель; нагревая его в каком-либо сосуде, необходимо учитывать возможность фторирования стенок сосуда по типу реакции Кольбарна и Кеннеди:



(где Me — материал реактора) с последующим разложением  $\text{N}_2\text{F}_4$ .

Эксплуатируется трифторид азота в обычных условиях без применения специальных мер.

Фтористый нитрозил  $\text{FNO}$  обладает еще более высокой термической стабильностью. Изобарный потенциал разложения его на элементы равен нулю при 1200 °K, и, следовательно, разложение на элементы термодинамически возможно лишь при температурах  $>1200$  °K. Другая реакция разложения фтористого нитрозила

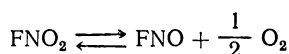


термодинамически возможна лишь в области температур выше 2400 °K. Однако фтористый нитрозил обладает высокой химической активностью, при этом он обнаруживает не только фторирующую способность, но и активно реагирует с большинством фторидов металлов,



образуя нитрозильные комплексы фторидов металлов. Эксплуатация фтористого нитрозила исключительно сложна. Вещество весьма энергично реагирует с металлической, стеклянной или кварцевой поверхностью. Обычный для агрессивных фторидов метод защиты — пассивация аппаратуры за счет образующейся пленки фторидов металла — здесь помогает мало. По наблюдениям сотрудников автора, для фтористого нитрозила пригодна лишь никелевая аппаратура. Фтористый нитрозил, разбавленный фтором, стабилен, и его можно хранить в сосудах из никеля.

**Фтористый нитрил**  $\text{FNO}_2$  термически относительно стабилен; для реакции разложения на элементы  $\Delta G_T^\circ = 0$  при  $600^\circ\text{K}$ . Однако он может разлагаться по реакции

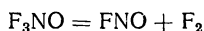


При температурах выше  $600^\circ\text{C}$  равновесие реакции должно смещаться в сторону образования фтористого нитрозила.

По эксплуатационным свойствам фтористый нитрил подобен фтористому нитрозилу. Это вещество следует хранить в никелевых емкостях, разбавляя фтором.

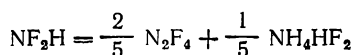
**Окситрифторид азота**  $\text{F}_3\text{NO}$  хранят без специальных мер предосторожности в аппаратуре из обычных металлов, разложение начинается лишь около  $300^\circ\text{C}$ .

Каграманов в лаборатории автора показал, что единственными продуктами разложения являются  $\text{FNO}$  и  $\text{F}_2$ ; реакция протекает по уравнению



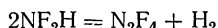
По данным [127], равновесие реакции достигается при температурах  $260\text{—}370^\circ\text{C}$ .

**Дифторамина**  $\text{NF}_2\text{H}$ , стандартный изобарный потенциал образования которого отрицателен, также термодинамически стабилен и не разлагается на элементы вплоть до температур  $\sim 500^\circ\text{K}$ , когда  $\Delta G_T^\circ$  становится равным нулю. Однако для дифторамина возможна другая реакция разложения, а именно:



которой  $\Delta H_{298}^{\circ} = -13,37$  ккал/моль и  $\Delta G_{298}^{\circ} = -12,10$  ккал/моль.

Разложение дифторамина в соответствии с стехиометрическим уравнением

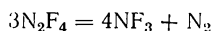


оказывается термодинамически запрещенным [135] ( $\Delta G_{298}^{\circ} = 16,45$  ккал/моль, причем  $\Delta G_T^{\circ}$  увеличивается с температурой). Реакция разложения с образованием тетрафторгидразина и бифторида аммония, экспериментально доказанная Лоутоном и Вебером [137], медленно протекает уже при комнатных температурах. При повышении температуры реакция ускоряется. В отличие от хлордифторамина, разложение которого по уравнению



протекает как каталитическая реакция, разложение дифторамина, по-видимому, не только связано с каталитическим действием материала, но и обусловлено нестабильностью самой молекулы  $\text{NF}_2\text{H}$ . Эта реакция весьма чувствительна к наличию примесей в дифторамине; кроме того, дифторамин может взаимодействовать с материалом реактора, который, по-видимому, каталитически ускоряет его разложение. Так, в медных и никелевых баллонах дифторамин разлагается гораздо быстрее, чем в тефлоновых; этим он отличается от хлордифторамина, который в тщательно очищенных и пассивированных тефлоновых баллонах не разлагается.

Дифторамин является взрывчатым веществом, распад которого не изучен; вероятно, взрыв описывается реакцией разложения на тетрафторгидразин и бифторид аммония с последующим экзотермическим разложением тетрафторгидразина



Дифторамин весьма легко взрывается, причем это его свойство находится в большой зависимости от агрегатного состояния вещества. Особенно способен к самопроизвольному взрыву твердый дифторамин. Экспериментаторы, работающие с дифторамином, счи-

гают недопустимой его конденсацию при температурах жидкого кислорода и азота, ибо в этих условиях чрезвычайно велика вероятность взрыва. Взрыв, как правило, происходит при постепенном нагревании охлажденного жидким азотом или кислородом твердого дифторамина. Большинство исследователей считают, что взрыв наступает при температуре  $-142^{\circ}\text{C}$ . С жидким дифторамином при температуре, например,  $-70^{\circ}\text{C}$  можно работать, не опасаясь самопроизвольных взрывов. Однако и в этих условиях и даже в газовой фазе дифторамин остается взрывчатым веществом.

По взрывчатой чувствительности жидкий дифторамин подобен азиду свинца. В литературе описаны случаи взрыва жидкого дифторамина, сконденсированного при  $-70^{\circ}\text{C}$ , при открывании кранов ловушек или барботировании газа через жидкий дифторамин. Газообразный дифторамин обладает значительно меньшей взрывчатой чувствительностью. При давлениях не выше  $1\text{ атм}$  дифторамин не взрывает ни от искры, ни от накалинной проволоки.

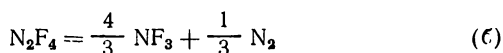
Взрывчатость дифторамина, термическое разложение вещества в газовой фазе, высокая чувствительность реакции разложения к каталитически действующим примесям чрезвычайно затрудняют эксплуатацию дифторамина. Дифторамин нельзя накапливать и хранить длительное время, а следует получать непосредственно перед применением. Вещество хранят обычно при температурах не выше  $-5^{\circ}\text{C}$  в виде водных растворов дифформочевины (см. гл. 5), из которой при подкислении дифторамин выделяется в смеси с двуокисью углерода.

Все остальные простые фториды азота  $\text{N}_2\text{F}_4$ ,  $\text{NF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NFCI}_2$ ,  $\text{N}_2\text{F}_2$ ,  $\text{FN}_3$  — термодинамически нестабильны.

**Тетрафторгидразин**  $\text{N}_2\text{F}_4$ , будучи термодинамически нестабильным уже при низких температурах, обладает удовлетворительной термической устойчивостью. Он начинает медленно разлагаться приблизительно при  $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ . Термодинамически возможны две реакции разложения: разложение на элементы

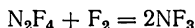


( $\Delta H_{298}^\circ = 2,0$  ккал/моль,  $\Delta G_{298}^\circ = -18,72$  ккал/моль) и разложение с образованием трифторида азота:



( $\Delta H_{298}^\circ = -38,0$  ккал/моль,  $\Delta G_{298}^\circ = -46,3$  ккал/моль).

При экспериментальном исследовании реакции в области температур 150—200 °С установлено, что разложение протекает по уравнению (б). Реакция, по-видимому, гетерогенна. Сопоставление скоростей реакций (а) и реакции фторирования тетрафторгидразина



изучавшейся также Леви и Копеландом [138], показало, что скорость фторирования заметно превышает скорость разложения. Это положение исключает возможность протекания реакции (а), и, следовательно, единственной реакцией разложения тетрафторгидразина становится реакция (б).

Кинетика реакции изучена [139] при температурах 350—480 °С и давлениях 150—1200 мм рт. ст., т. е. в условиях, когда тетрафторгидразин диссоциирован на радикалы  $\cdot\text{NF}_2$  (см. разд. 4.2), тогда реакцию (б) можно записать в виде



Установлено, что скорость этой реакции имеет второй порядок и передается кинетическим уравнением

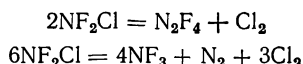
$$-\frac{d[n_{\text{NF}_2}]}{dt} = 10^5 n_{\text{NF}_2}^2 e^{-23\,400/RT}$$

По мнению авторов [139], в никелевом реакторе процесс гомогенен.

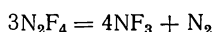
Реакция (б), протекающая с большим тепловым эффектом и сопровождающаяся газообразованием, в принципе может быть взрывной. Несмотря на имеющееся в литературе высказывание о возможности взрыва тетрафторгидразина [4] он не взрывает при действии на него обычных инициаторов.

Работа с тетрафторгидразином, как и работа с трифторидом азота, не вызывает каких-либо затруднений.

Хлордифторамин  $\text{NF}_2\text{Cl}$  разлагается по двум реакциям [141]:



Первая реакция наблюдается при комнатных температурах; скорость разложения мала и зависит от материала реактора. Вторая реакция начинается при температурах выше  $100^\circ\text{C}$ ; возможно, что эта реакция объясняется разложением тетрафторгидразина



В табл. 15 представлены данные по разложению хлордифторамина при  $20^\circ\text{C}$  в баллонах из меди, нержавеющей стали и никеля.

В баллонах из никеля разложение не наблюдалось в течение 7 месяцев. При  $80^\circ\text{C}$  в никелевых баллонах

Таблица 15. Разложение хлордифторамина в баллонах из различных материалов при  $20^\circ\text{C}$

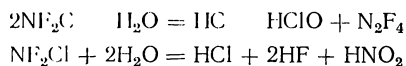
Материал баллона	Время, сутки	Содержание $\text{NF}_2\text{Cl}$ в продукте, вес. %	Примеси, вес.
Медь	0	84,3	9,8 $\text{Cl}_2$ ; 3,8 $\text{N}_2\text{F}_2$ ; 0,9 $\text{N}_2\text{O}$ ; остальное азот
	24	78,2	
	43	66,5	
	58	59,4	
	86	35,4	
Нержавеющая сталь	0	76,1	13,3 $\text{Cl}_2$ ; 9,4 $\text{N}_2\text{F}_2$ ; 1,2 $\text{N}_2\text{O}$ ; азот
	4	75,1	
	21	76,8	
	67	39,7	
Никель	0	88,6	5,8 $\text{Cl}_2$ ; 6,9 $\text{N}_2\text{F}_2$ ; азот
	10	88,2	
	23	88,9	
	31	88,6	
	45	86,6	
	81	87,3	
Никель	0	77,5	4,6 $\text{Cl}_2$ ; 7,4 $\text{N}_2\text{F}_2$ ; 1,8 $\text{N}_2\text{O}$ ; азот
	210	75,0	

хлордифторамина разлагается на 20% за 13 суток. Введение никелевой насадки ускоряет разложение, поэтому можно считать, что эта реакция гетерогенна. Кинетические данные воспроизводятся весьма плохо.

Скорость разложения в медном реакторе сильно зависит от состояния поверхности реактора. В чистом и сухом, но не пассивированном фтором баллоне разложение протекает быстро. Ускоряется разложение также от введения в баллон нефторированной стружки металла. Объясняется это тем, что хлорная медь является катализатором разложения хлордифторамина. Каталитическое действие хлорной меди, вероятно, обуславливает и быстрое разложение хлордифторамина в медных баллонах, поверхность которых не была предварительно фторирована (металлическая поверхность при этом будет хлорироваться хлордифтораминам, обладающим сильной хлорирующей способностью).

Весьма резко ускоряется разложение хлордифторамина при попадании следов влаги в металлические емкости.

Исследование, выполненное в стеклянных сосудах, показало, что хлордифторамина гидролитически нестабилен. При гидролизе образуются ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , а в газовой фазе  $\text{N}_2\text{F}_4$ . Гидролиз начинается, вероятно, двух атомных реакций:



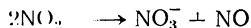
Гипохлорит-ионы могут далее реагировать как с нитрит-ионами



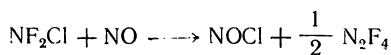
так и с  $\text{N}_2\text{F}_4$  (вероятно,



Нитрит-ионы в среде могут разлагаться по реакции



окись азота энергично взаимодействует с хлордифтораминам с образованием хлористого нитрозила



который активно реагирует

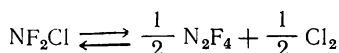


Скорость гидролиза весьма сильно зависит от наличия в хлордифторамина микропримесей хлористого нитрозила. Вероятно, это объясняется тем, что хлористый нитрозил легко реагирует с водой, образуя окись азота. На скорость реакции заметно влияет материал стенок сосуда. Так, в сосуде из нержавеющей стали скорость резко возрастает.

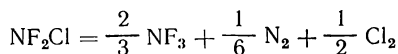
Влияние следов влаги на реакцию разложения хлордифторамина в металлическом баллоне заключается, вероятно, в двух факторах: 1) образовании хлористого нитрозила и 2) катализировании процессов хлорирования металла хлористым нитрозилем и хлордифторамином. Хлористый нитрозил, по-видимому, также ускоряет распад хлордифторамина ( $\text{ClNO}$ , будучи весьма энергичным хлорирующим агентом, образует при хлорировании окись азота, которая активно взаимодействует с  $\text{NF}_2\text{Cl}$ , вновь образуя хлористый нитрозил).

Таким образом, разложение хлордифторамина представляет собой гетерогенный процесс, катализируемый металлом (стенки сосуда), хлоридом меди и следами влаги. На скорость реакции влияют также примеси, в том числе и хлористый нитрозил, который часто присутствует в техническом веществе. Однако в чистых, сухих, тщательно пассивированных баллонах из никеля или нержавеющей стали жидкий или газообразный хлордифторамин может храниться длительное время без разложения.

Термодинамический анализ разложения хлордифторамина показывает [141], что для реакции



$\Delta H_{298}^\circ = -5,0$  ккал/моль;  $\Delta G_{298}^\circ = -3,58$  ккал/моль, для реакции



$\Delta H_{298}^{\circ} = -24,4$  ккал/моль;  $\Delta G_{298}^{\circ} = -26,68$  ккал/моль.  
Для первой реакции

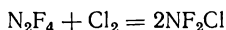
$$\lg K_n = \lg \frac{\alpha}{2(1-\alpha)} = 1,04 + \frac{1092}{T}$$

Значения  $K_n$  и  $\alpha$ , рассчитанные по этому уравнению, представлены ниже:

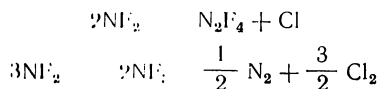
$t, ^\circ\text{C}$	25	80	100	200	300	400	1000
$K_n$	426	115	61,6	18,6	7,4	3,8	0,66
$\alpha$	1	0,995	0,990	0,973	0,936	0,884	0,569

Следует отметить, что точность расчетных данных оказывается невысокой из-за большого доверительного интервала значений энтальпии хлордифторамина ( $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ}$  4,0 3,1) и тетрафторгидразина ( $\Delta H_{f, 298,16}^{\circ} = -2,0 \pm 2,5$ ).

Таким образом, термодинамический расчет равновесия реакции разложения хлордифторамина показывает, что вследствие протекания обратной реакции



степень разложения термически и термодинамически нестабильного хлордифторамина уменьшается с повышением температуры. Однако при температурах 300—400 °C, при которых термодинамически возможна обратная реакция, скорость разложения тетрафторгидразина велика. В этих условиях разложение тетрафторгидразина должно доминировать над обратной реакцией. Поэтому несмотря на термодинамическую возможность протекания обратной реакции при температурах выше 300—400 °C, практически эта реакция вряд ли возможна. Следовательно, разложение  $\text{NF}_2\text{Cl}$  будет передаваться двумя неравновесными реакциями, различающимися температурными областями:



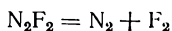
Разложение хлордифторамина под действием света рассмотрено в разд. 4.4

Данные о стабильности дихлорфторамина отсутствуют. По-видимому, он гораздо менее стабилен, чем



хлордифторамина. Сукорник [142] сообщает о взрывчатости чистого дихлорфторамина в жидком состоянии. Весьма вероятно, что по термической стабильности дихлорфторамин подобен дифторамину.

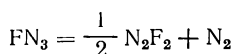
**Дифтордиазины**  $N_2F_2$  термодинамически нестабильны по отношению к разложению на элементы. Действительно, разложение дифтордиазинов передается реакцией:



Реакция является единственно возможной; дифтордиазины не образуют с фтором трифторида азота, поэтому разложение дифтордиазинов до трифторида азота и азота, термодинамически весьма выгодное, кинетически невозможно.

Скорость разложения дифтордиазинов, как и всех фторидов азота, чрезвычайно сильно зависит от обработки стенок реактора. В чистом сухом пассивированном (фтором и дифтордиазинами) металлическом сосуде дифтордиазины при комнатной температуре не разлагаются. По данным [119] разложение медленно протекает приблизительно при 70 °C. Так, за 2 месяца при 70 °C разлагается 10—20% дифтордиазинов. При 100 °C процесс ускоряется: за 2 ч разлагается более 50% вещества. Разложение является гетерогенным, скорость в значительной мере зависит от состояния стенок реактора.

**Азид фтора**  $FN_3$ , как и следует ожидать, представляет собой крайне чувствительное взрывчатое вещество. По весьма ориентировочным данным Халлера [140] жидкий азид фтора взрывает при самых незначительных, не поддающихся контролю воздействиях. Гомогенный разбавленный азотом азид фтора быстро разлагается по реакции:



Из изложенных сведений о разложении фторидов азота можно сделать вывод о высокой термической стабильности связи  $N-F$  по отношению к гомолитической диссоциации, а также о резкой зависимости кинетических характеристик реакции разложения от заместителей при связи  $N-F$ .

Можно построить ряд термической стабильности фторидов азота, в котором стабильность будет уменьшаться слева направо:

$\text{FNO}, \text{FNO}_2, \text{NF}_3$	$\text{F}_3\text{NO}, \text{N}_2\text{F}_4, \text{N}_2\text{F}_2 \text{ (транс)}, \text{N}_2\text{F}_2 \text{ (цис)}, \text{NF}_2\text{Cl}$
термодинамически стабильны	стабильны при эксплуатации
	$\text{NF}_2\text{H}, \text{NFCI}_2, \text{FN}_3$
	взрывчатые вещества

## 4.2. ТРИФТОРИД АЗОТА

Пирамидальная 26-электронная молекула трифторида азота обладает химической стабильностью и инертностью, поразительной для фторидов азота. Мы уже говорили о термодинамической стабильности трифторида азота, который разлагается лишь при температурах выше 1200 °K.

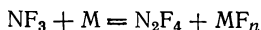
Трифторид азота проявляет себя в реакциях как пассивный окислитель. В отличие от остальных фторидов азота он не реагирует с водным раствором иодистого калия при комнатных температурах. Его реакции протекают лишь при температурах не ниже 300 °C; в этих условиях он ведет себя как фторирующий реагент.

Однако фторирующее действие трифторида азота специфично. В разделе о структуре молекулы трифторида азота сообщалось, что в отличие от большинства неорганических веществ энергия диссоциации первой связи  $\text{N}-\text{F}$  (56 ккал/моль) меньше энергии диссоциации двух других связей (70 ккал/моль). Это приводит к тому, что в трифториде азота фторирует преимущественно один атом фтора, а группа  $\text{NF}_2$  превращается в тетрафторгидразин. Понятно, что, поскольку связь  $\text{N}-\text{F}$  является окислительной, такое превращение трифторида азота не может быть единственным. В жестких условиях фторировать могут также второй и третий атомы фтора.

В зависимости от того, сколько атомов фтора отщепляется — один, два или три, продуктами реакции соответственно могут быть тетрафторгидразин, дифтордiazины и азот. Однако поскольку дифтордiazины раз-

лагаются уже при температурах выше 70 °С на азот и фтор, продуктами реакции остаются тетрафторгидразин и азот. Образующийся тетрафторгидразин более реакционноспособен, чем трифторид азота, и вступает в ряд вторичных реакций (например, с кислородом он образует фтористый нитрозил). В итоге достаточно простая химическая реакция трифторида азота фторирование — усложняется реакциями тетрафторгидразина или фтористого нитрозила.

Наиболее важная реакция трифторида азота его конверсия в тетрафторгидразин — открыта Кольбарном и Кеннеди в 1958 г. и известна как метод синтеза тетрафторгидразина:



В качестве акцепторов фтора М предложен ряд веществ — уголь, ртуть, медь, железо, мышьяк, окись азота, хлористый натрий. Этот перечень, вероятно, можно продолжить, включив в него огромное число веществ, способных фторироваться при умеренных температурах. Для реакции характерно, что все вещества реагируют с трифторидом азота при высоких температурах: уголь при 400 °С, окись азота — 500 °С, медь — 375 °С, ртуть — 320—330 °С, хлористый натрий — 340 °С, металлический бор — 370 °С.

Реакции трифторида азота, ведущие к синтезу тетрафторгидразина, рассмотрены в гл. 5.

Глемзер и Бирман [143—146] провели реакции  $\text{NF}_3$  с металлами, хлоридами, окислами металлов и неметаллов, оксихлоридами, оксифторидами, сульфидами и нитридами металлов.

Трифторид азота проявляет себя как фторирующий реагент, причем в подавляющем большинстве реакций фторирует один атом фтора; при этом образуются фториды элементов, а также тетрафторгидразин (либо продукты его превращения) и, как правило, молекулярный азот.

Как и следует ожидать для процессов фторирования, металлы дают высшие фториды металлов; например, Мо переходит в  $\text{MoF}_6$ , наряду с которым образуется в качестве примеси  $\text{MoF}_3$ .

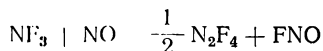
Хлориды металлов последовательно замещают хлор на фтор. Например,  $VCl_3$  образует  $VCl_2F$  при  $70^\circ C$ ,  $VF_3$  — при  $300^\circ C$ , а при  $\sim 400^\circ C$  образуется  $VF_5$ .

При взаимодействии трифторида азота с расплавленной серой [144] при  $300-400^\circ C$  в зависимости от времени контакта образуются  $SF_4$ ,  $S_2F_2$ ,  $SF_6$ ,  $SOF_2$ , а также  $NSF$ . Образование тиазилфторида  $NSF$  — пока единственный известный случай в неорганической химии, когда азот трифторида связывается с реагентом.

Глемзер [144] подробно изучил реакции с оксидами неметаллов. Их можно подразделить на два типа: 1) фторирование с вытеснением кислорода и 2) фторирование без вытеснения кислорода. Реакции первого типа преобладают, но их вряд ли можно считать подходящими для исследования химии трифторида азота, ибо действие трифторида азота чрезвычайно осложняется реакциями тетрафторгидразина и фтористого нитрозила.

Глемзер провел реакции трифторида азота с  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $SeO_2$ ,  $I_2O_5$ ,  $COCl_2$ ,  $POCl_3$ ,  $SOCl_2$ ,  $SO_2Cl_2$ ,  $POF_3$ ,  $SOF_2$ ,  $SO_2F_2$ . Авторы [146] пытались даже осуществить реакцию между  $NF_3$  и оксифторидами  $FNO$ ,  $FNO_2$ , хотя, если судить по высокому отрицательному изобарному потенциалу обоих реагентов  $NF_3$  и  $FNO$ , реакция между ними заведомо невозможна. Трифторид азота фторирует в жестких условиях:  $B_2O_3$  и  $SiO_2$  при  $615^\circ C$ ,  $CO_2$  — при  $825^\circ C$ ,  $SO_2$  при  $240^\circ C$ .

В качестве продуктов реакции называют соответствующие оксифториды, например  $COF_2$ ,  $POF_3$ , фториды ( $CF_4$ ,  $SF_6$ ), окислы азота  $NO$  и  $NO_2$ , фтористый нитрозил, нитрозильные соли фторидов элементов ( $Si$ ,  $P$ ,  $B$ ,  $S$ ). При  $770^\circ C$  трифторид азота, контактируя с закисью азота, превращается лишь на 10% во фтористый нитрозил. В этих условиях  $NF_3$  не реагирует с кислородом и с двуокисью (последнее вызывает удивление). Термодинамически возможная реакция  $NF_3$  с окисью азота Глемзером не исследовалась. Известно (см. гл. 5), что эта реакция является одним из методов синтеза тетрафторгидразина

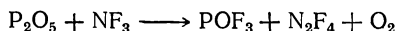


и как метод синтеза представляет практический интерес.

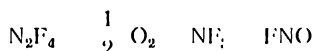
Поведение трифторида азота в реакции с оксихлоридами заключается во фторировании с вытеснением хлора и образованием оксифторидов.

Глемзер и Бирман не объясняют механизма протекающих процессов, приводящих к образованию фтористого нитрозила. Однако весьма правомерно считать, что в процессе взаимодействия трифторида азота с оксидами металлов и неметаллов имеют место следующие основные реакции:

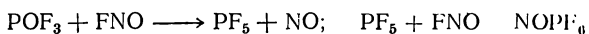
1) фторирование трифторидом азота с образованием тетрафторгидразина и выделением кислорода, например



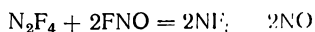
2) окисление тетрафторгидразина



3) превращения фтористого нитро-



Такое представление о процессах, протекающих при взаимодействии  $\text{NF}_3$  с неорганическими соединениями, позволяет понять некоторые кажущиеся аномалии. Например, кажется странным предпочтительное применение окиси азота для синтеза тетрафторгидразина. Вероятно, дело заключается в том, что окись азота, способная присоединять фтор без выделения кислорода, превращается во фтористый нитрозил, который не может реагировать с тетрафторгидразином, так как реакция



характеризуется следующими значениями изобарного потенциала:  $\Delta G_{298}^\circ = 3,10 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta G_{700}^\circ = 7,96 \text{ ккал/моль}$ .

Мао, Дрезднер и Юнг [147] исследовали взаимодействие  $\text{NF}_3$  с  $\text{P}_3\text{N}_5$  при  $710^\circ\text{C}$ . Им удалось получить с весьма небольшим выходом дифторамида фосфора  $(\text{PNF}_2)_3$  и  $(\text{PNF}_2)_4$ . Поскольку при  $710^\circ\text{C}$   $\text{P}_3\text{N}_5$  диссо-

цирует на  $\text{PN}\cdot$ , образование дифторамидов фосфора авторы работы [147] справедливо объясняют фторированием, а не дифтораминарованием радикала  $\text{PN}\cdot$  трифторидом азота.

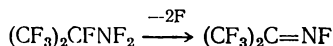
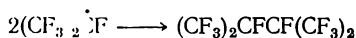
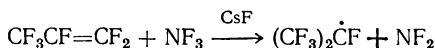
Полученные в 1958 г. Мао, Дрезднером и Юнгом дифторамиды фосфора являются первыми неорганическими сложными фторидами азота. Авторы измерили их константы:

	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
$(\text{PNF}_2)_3$	26,0	51,8	1,7
$(\text{PNF}_2)_4$	28,0	89,7	1,7

В ИК-спектрах обоих веществ имеется частота  $976 \text{ см}^{-1}$ , которая, вероятно, относится к одному из валентных колебаний  $\text{N}=\text{F}$

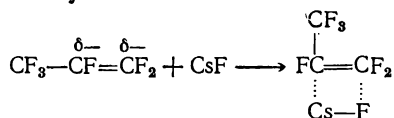
Перри и Биссот [148] показали, что при комнатной температуре трифторид азота не реагирует с дибораном.

Дрезднер, Тлумак и Юнг [149] исследовали реакции трифторида азота с перфторпропиленом и перфторметилнитрилом.  $\text{NF}_3$  прежде всего действует как фторирующий агент, однако образующийся при этом радикал  $\cdot\text{NF}_2$  также может вступать в реакцию. При взаимодействии с перфторпропиленом при  $520^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{NaI}$  образуются продукты фторирования —  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CF}\cdot\text{CF}_3$  и др. При замене фтористого натрия на  $\text{CsF}$  реакция протекает уже при  $320^\circ\text{C}$ , причем образуются продукты не только фторирования, но и дифтораминарования —  $(\text{CF}_3)_2\text{CFNF}_2$  и  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NF}$ . Можно предположить, что при этом протекают следующие реакции:

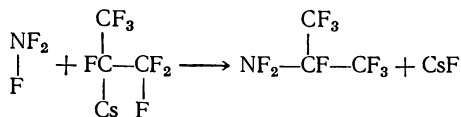


Процесс в целом аналогичен фторированию элементарным фтором в присутствии фтористого цезия (см.

например [150]). Фтористый цезий присоединяется к полярной молекуле:



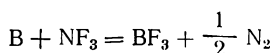
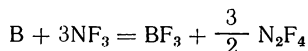
Аддукт присоединяет трифторид азота



Перфторметилнитрил при 520 °C в присутствии CsF фторируется трифторидом азота до  $\text{CF}_3\text{NF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{N}=\text{CF}_2$  и других веществ.

Исследовано фторирование цианистых соединений трифторидом азота [151]. При взаимодействии с цианистым натрием при 300 °C образуется дициан, при 400 °C — наряду с дицианом —  $(\text{FCN})_3$ ,  $\text{CF}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ . Хлорциан фторируется при 450–500 °C до  $\text{CF}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CF}_3$ , который получается наряду с  $(\text{FCN})_3$ ,  $\text{CF}_3-\text{N}=\text{CF}_2$  и хлором. Перфторметилнитрил фторируется при 515 °C до  $\text{CF}_3\text{NF}_2$ .

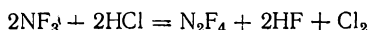
Соколов и Панкратов [152] исследовали взаимодействие трифторида азота с бором и алюминием. В реакции образуются  $\text{N}_2\text{F}_4$ ,  $\text{BF}_3$  и  $\text{N}_2$ . Процесс можно передать двумя реакциями:



Реакция начинается при температуре около 200 °C. Максимальный выход тетрафторгидразина (80% в пересчете на конвертированный трифторид) достигается при 290 °C при конверсии трифторида азота 40%. Аналогично реагирует трифторид азота с алюминием.

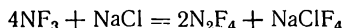
Реакция со специально активированным алюминием начинается при 200 °C, максимальный выход тетрафторгидразина не превышает 13%.

Интересные результаты получены при изучении реакции трифторида азота с хлористым натрием [152]. Ранее [136] было показано, что реакция



термодинамически весьма выгодна;  $\Delta G_{298}^\circ = -11,89$  ккал/моль, причем с повышением температуры отрицательная величина изобарного потенциала возрастает.

В работе [152] было установлено, что взаимодействие трифторида азота с хлористым натрием в потоке передается реакциями:



Оптимальные условия синтеза  $\text{N}_2\text{F}_4$  достигаются при 340 °С; выход  $\text{N}_2\text{F}_4$  составляет 100% при конверсии трифторида азота 60%.

Для химии трифторида азота представляет интерес, что хлористый натрий фторируется до  $\text{NaClF}_4$ , а не до фтористого натрия, как это можно было бы ожидать. Возможно, что в этой реакции проявляется еще одна специфическая особенность фторирующего действия трифторида азота, которая заключается в том, что фторирование начинается при высокой температуре, т. е. в условиях, способствующих образованию высших фторидов.

Таким образом, все имеющиеся сведения о реакциях трифторида азота соответствуют изложенной выше картине химического поведения вещества как специфического фторирующего реагента.

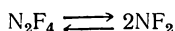
Для трифторида азота, в котором атом азота находится в нормальном трехвалентном состоянии, можно было бы ожидать реакций с участием пары  $s$ -электронов азота. Как правило, фториды азота не обладают основными свойствами, что объясняется делокализацией электронов  $\pi$  под действием электроотрицательных атомов фтора. Крейг [153] установил, что такие соединения существуют в виде нестабильных аддуктов трифторида азота с  $\text{BCl}_3$  и  $\text{BF}_3$  лишь при низких температурах; методом ИК-спектроскопии в них была обнаружена связь  $\text{B}-\text{N}$ .



Исключительное значение в химии трифторида азота имеют соли с катионом перфтораммония  $\text{NF}_4^+$ , образующиеся при взаимодействии трифторида азота и фтора с сильной льюисовой кислотой ( $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$  или  $\text{BF}_3$ ). Химия солей перфтораммония рассмотрена в гл. 6.

### 4.3. ТЕТРАФТОРГИДРАЗИН

Кольбарн и Джонсон [64] выполнили в 1960 г. замечательное исследование, в котором они показали, что для тетрафторгидразина имеет место равновесная диссоциация



формально аналогичная диссоциации четырехоксида азота  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ . Гомолитическая диссоциация определяет химическое поведение тетрафторгидразина.

#### 4.3.1. Термодинамика равновесия $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\text{NF}_2$

Джонсон и Кольбарн [29, 64] не только однозначно доказали наличие диссоциации, но и определили энтальпию и энтропию диссоциации. В работе [29] Джонсон и Кольбарн предлагают для энтальпии диссоциации величину  $20,8 \pm 1$  ккал/моль при  $100^\circ\text{C}$ . Херрон и Дибелер [154] исследовали равновесие диссоциации масс-спектроскопическим методом и нашли, что  $\Delta H_{\text{дис}} = 21,5 \pm 1,6$  ккал/моль. Исследуя реакцию методом ЭПР, Пит, Джонсон и др. [155] определили, что  $\Delta H_{\text{дис}} = 19,3 \pm 1,0$  ккал/моль. Кеннеди и Кольбарн [67], обобщая результаты этих работ, пришли к выводу, что наиболее правильным значением  $\Delta H_{\text{дис}}$  является  $19,8 \pm 0,8$  ккал/моль. Исходя из этого значения и стандартной энтальпии образования тетрафторгидразина ( $2,0 \pm 2,5$  ккал/моль), они рекомендуют для  $\Delta H_f^{\circ}(\text{NF}_2)$  значение  $8,9 \pm 2,5$  ккал/моль.

Доренбос и Лой [156] исследовали равновесие диссоциации в жидкой и газовой фазе методом ЭПР и предложили для  $\Delta H_{\text{дис}}$  значение  $19,8 \pm 1,3$  ккал/моль.

Шумахер и др. [157] определили зависимость константы равновесия диссоциации от температуры и нашли, что  $\Delta H_{\text{дис}} = 20,5 \pm 0,15$  ккал/моль.

В справочнике [133] значение  $\Delta H_f^{\circ}(\text{NF}_2)$  принято равным  $9,5 \pm 2,5$  ккал/моль; исходя из него энтальпия

диссоциации равна 21,0 ккал/моль. В более позднем справочнике [158], для которого авторы пересчитали экспериментальные значения, для  $\Delta H_{\text{дис}}$  дается  $21,8 \pm 1,1$  ккал/моль.

Имеющиеся данные по  $\Delta H_{\text{дис}}$  суммированы в табл. 16.

Таблица 16. Энтальпия диссоциации тетрафторгидразина

Способ определения	$\Delta H_{\text{дис}}$ , ккал/моль	Температура, °C	Литература
Измерение $K_p = f(T)$	19,9	100—150	[29]
	21,7	100—150	[29]
	$20,5 \pm 0,15$	150—250	[157]
Масс-спектрометрия	$21,5 \pm 1,6$		[154]
Спектр ЭПР	$19,3 \pm 1,0$		[155]
	$19,8 \pm 1,3$	—	[156]
Анализ литературы	$21,0 \pm 0,9$	15	[133, 135]
	$21,8 \pm 1,1$		[158]
	$19,8 \pm 0,8$		[67]

Огромное значение для термохимических расчетов равновесия имеет погрешность в определении энтальпии диссоциации. Однако точная оценка погрешности не представляется возможной. Примем для дальнейших расчетов  $\Delta H_{\text{дис}} = 21,0 \pm 0,9$  ккал/моль [135], что соответствует приведенным в справочнике [133] значениям энтальпии образования тетрафторгидразина и радикала  $\text{NF}_2$ .

Во всех работах, посвященных диссоциации тетрафторгидразина, внимание уделялось либо определению энтальпии диссоциации [67, 154—156, 159], либо структуре молекул реагентов. Экспериментальное определение зависимости  $K_p = f(T)$  выполнено в работах [29] и [157]. Джонсон и Кольбарн [29] измеряли равновесие диссоциации двумя методами манометрическим и спектрофотометрическим (определяющим концентрацию радикалов  $\text{NF}_2$ ). В первом случае было получено, что коэффициенты  $A$  и  $B$  уравнения

$$-\frac{A}{T} + B$$

несколько зависят от концентрации тетрафторгидразина. Изменение коэффициента  $A$  равносильно изме-

нению энтальпии диссоциации (18,90—19,67 ккал/моль). Остановившись на последнем значении энтальпии, Джонсон и Кольбарн рекомендуют уравнение ( $P$  выражали в *атм*):

$$\lg K_P = -\frac{4239}{T} + 8,519 \quad (10)$$

Из уравнения зависимости  $K_P$  от  $T$ , полученного спектрофотометрическим методом, найдено более высокое значение энтальпии диссоциации 21,7 ккал/моль. Для расчетов Джонсон и Кольбарн рекомендуют уравнение (10).

Точность уравнения (10), по-видимому, невысока. Это становится особенно наглядным при сопоставлении энтропии реакции, полученной из эксперимента Джонсона и Кольбарна и рассчитанной статистическим методом для  $N_2F_4$  и  $NF_3$  (см. ниже).

В 1967 г. Элленридер, Кастелана Шумахер [157] повторили экспериментальное определение константы равновесия диссоциации тетрафторгидразина. Равновесие изучалось в пассивированном алюминиевом сосуде в интервале температур 150—250 °С. О равновесии судили по изменению давления, которое измерялось кварцевым спиральным манометром, применяемым как нуль-манометр. Авторы сообщают об отсутствии разложения и о хорошей воспроизводимости данных. Определенная ими температурная зависимость константы равновесия реакции  $K$  ( $P$  в *мм рт. ст.*) имеет вид

$$\lg K = -\frac{4492}{T} + 11,984 \quad (11)$$

Отсюда энтальпия реакции равна  $20,5 \pm \pm 0,15$  ккал/моль.

В описании эксперимента Шумахера и др. трудно найти какие-либо источники. Однако определенная по данным этого эксперимента энтропия реакции также сильно отличается от расчетной. Ниже представлены значения энтропий диссоциации тетрафторгидразина,

полученные статистическим расчетом и в двух экспериментальных работах [29, 157]:

$t, ^\circ\text{C}$	Статистический расчет	[29]	[157]
25	46,477	92,05	81,91
127	46,138	58,68	48,71
230	45,655	39,15	27,58

Как видно, различия между значениями  $\Delta S$ , полученными расчетом по уравнению [157] и статистическим расчетом, составляют 2,6 э. е. при  $127^\circ\text{C}$  и 18,0 э. е. — при  $230^\circ\text{C}$ . При расчете по уравнению Джонсона и Кольбарна [29] получаются еще большие расхождения. Эти различия сильно отражаются на константе равновесия, поскольку ошибка в 4 э. е. ведет к изменению  $\Delta G_T^\circ$  (при  $100^\circ\text{C}$ ) на 1,5 ккал/моль и константы равновесия на  $10^{1.5}$ . Поэтому термодинамический расчет равновесия по экспериментальным значениям  $\Delta H_{\text{дис}}$  и статистически рассчитанным  $\Delta S$  всегда более надежен.

Термодинамический расчет [160] равновесия гомолиза тетрафторгидразина выполнен с использованием приближенного уравнения

$$\lg K_n - \frac{(\Delta H_{298}^\circ - \Delta G_{298}^\circ)}{1364} - \Delta n \lg \Sigma n_j - \lg K_v - \Delta n \lg P - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,575T} \quad (12)$$

где  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta G_{298}^\circ$  — стандартные энтальпия и изобарный потенциал (в кал/моль);  $K$  — константа равновесия, выраженная через молярную концентрацию ( $K_n$ ) и через коэффициент летучести ( $K_v$ ) компонентов соответственно;  $\Delta n$  — изменение числа молей компонентов реакции в результате процесса;  $\Sigma n_j$  — общее число молей веществ, находящихся в равновесии;  $P$  — давление равновесной смеси газов.

Результаты этого расчета сопоставлены с точными расчетами, выполненными по уравнению

$$\lg K_n = - \frac{\Delta G_T^\circ}{4,575T} - \Delta n \lg \Sigma n_j - \lg K_v - \Delta n \lg P \quad (13)$$

в котором  $\Delta G_T^\circ$  по табличным значениям  $\Delta H_T^\circ$  и  $S_T^\circ$  для компонентов реакции.

В уравнении (12)  $\Delta n = 1$ ,  $\sum n_i = n_0(1 + \alpha)$  (где  $n_0$  — исходное число молей тетрафторгидразина).

Для равновесия  $A \rightleftharpoons 2B$

$$K_n = \frac{4n_0\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Подставляя значения  $\sum n_i$  и  $K_n$  в уравнение (12), получим

$$\lg \frac{4n_0\alpha^2}{1 - \alpha} - \lg [n_0(1 + \alpha)] = \frac{\Delta H_{298}^\circ - \Delta G_{298}^\circ}{1364} - \lg K_\gamma - \lg P - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,575T} \quad (14)$$

Зависимость  $\alpha$  от давления передается членами  $\lg P$  и  $\lg K_\gamma$ . Так как  $K_\gamma$  близка единице и почти не меняется с давлением, член  $\lg K_\gamma$  мал по сравнению с членом  $\lg P$  и им можно пренебречь.

Преобразуя (14) и пренебрегая  $\lg K_\gamma$ , получим

$$\lg \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{\Delta H_{298}^\circ - \Delta G_{298}^\circ}{1364} - \lg P - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,575T} \quad (15)$$

Для реакции  $N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$

$$\Delta H_{298}^\circ = 21\,000 \pm 900 \text{ кал/моль};$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 7140 \pm 900 \text{ кал/моль}$$

Подставляя в (15) значения термодинамических функций, получим:

$$\lg \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} = 10,15 - \frac{4590}{T} \left( - \frac{197}{T} \right) - \lg P \quad (P \text{ в атм}) \quad (16)$$

или

$$\lg \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} = 12,96 - \frac{4590}{T} \left( \pm \frac{197}{T} \right) - \lg P \quad (P \text{ в мм рт. ст.}) \quad (17)$$

Так как  $K_P = K_N P$ , где  $K_N$  — константа равновесия, выраженная в мольных долях, а для данной реакции  $K_N = 4\alpha^2/1 - \alpha^2$ , то

$$\lg K_P = - \frac{4590}{T} + 10,15 \quad (P \text{ в атм}) \quad (18)$$

или

$$\lg K_P = - \frac{4590}{T} + 12,96 \quad (P \text{ в мм рт. ст.})$$

митирует весь процесс; 2) гомолиз протекает быстро по сравнению с любой из элементарных реакций и концентрация радикалов  $\cdot\text{NF}_2$  задается условиями термодинамического равновесия.

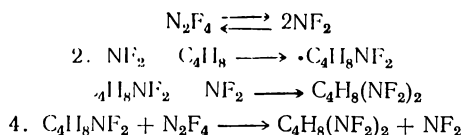
Если верен первый механизм, кинетика процесса должна иметь  $n$ -ый порядок по тетрафторгидразину и в кинетическое уравнение не должна входить концентрация изобутилена. Экспериментальное кинетическое уравнение этого не подтверждает.

Используя данные Брауна и Дарвента [175] по скорости диссоциации  $\text{N}_2\text{F}_4$ , находим, что отношение скорости диссоциации  $\text{N}_2\text{F}_4$  к скорости присоединения  $\text{N}_2\text{F}_4$  к изобутилену равно

$$\frac{v_{\text{дис}}}{v_{\text{прис}}} = \frac{10^{15} e^{-19\,400/RT} [\text{N}_2\text{F}_4]}{10^9 e^{-12\,500/RT} \frac{2\alpha}{1+\alpha} [\text{N}_2\text{F}_4] [\text{C}_4\text{H}_8]}$$

При  $\alpha = 1$ ,  $T = 423^\circ\text{K}$  и  $P_{\text{Б}} = 5 \text{ мм рт. ст.}$  (или концентрации  $0,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$ ) получим, что  $v_{\text{дис}}/v_{\text{прис}} = 10^{13}$ , т. е. скорость реакции гомолиза  $\text{N}_2\text{F}_4$  превышает скорость присоединения.

Механизм гомолиза может быть передан следующими реакциями:



Согласно этой схеме методом стационарных концентраций было выведено кинетическое уравнение

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{F}_4]}{dt} = \frac{d[\text{C}_4\text{H}_8(\text{NF}_2)_2]}{dt} = K_2 [\text{NF}_2] [\text{C}_4\text{H}_8] \quad (27)$$

удовлетворяющее экспериментальным данным. Это же уравнение получается и в тех случаях, когда процесс передается только элементарными реакциями 1, 2 и 3 (избыток радикалов  $\cdot\text{NF}_2$ ) или реакциями 1, 2 и 4 (избыток молекул  $\text{N}_2\text{F}_4$ ).

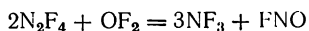
Доводом в пользу предложенного механизма являются результаты кинетических измерений, выполненные при различных давлениях. Эти результаты суммированы в табл. 17.

Как видно, при давлении 5 мм рт. ст. и температурах 130—150 °С концентрация радикалов  $\cdot\text{NF}_2$  достигает 89—96% и превышает процент превращения  $\text{N}_2\text{F}_4$ ; в этих условиях трудно предположить, что между радикалами  $\cdot\text{NF}_2$  и молекулами бутилена возможна какая-либо иная реакция кроме радикальной.

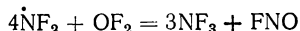
В другом случае (260 мм рт. ст., 55—136 °С) концентрация радикалов существенно меньше той, которая соответствовала бы степени превращения  $\text{N}_2\text{F}_4$ , и составляет 1,8—37,0%. Особенно показательны опыты при 55 °С и 65 °С, когда концентрация радикалов  $\text{NF}_2$  составляет лишь 1,8 и 3,0%, а концентрация молекул  $\text{N}_2\text{F}_4$  — 97%. В этих условиях в принципе возможна как реакция радикалов  $\cdot\text{NF}_2$ , так и реакция молекул  $\text{N}_2\text{F}_4$ . Независимость кинетических характеристик от концентрации радикалов  $\cdot\text{NF}_2$ , установленная для широкого интервала концентрации радикалов, может быть объяснена, если исходить из предложенного механизма процесса.

Рассмотренный механизм присоединения  $\text{N}_2\text{F}_4$  к изобутилену можно считать общим для реакций тетрафторгидразина. В большинстве случаев скорость гомотиза  $\text{N}_2\text{F}_4$  значительно превышает скорость основной реакции, и поэтому концентрация радикалов  $\cdot\text{NF}_2$  не зависит от протекания основной реакции, представляющей собой взаимодействие радикала  $\cdot\text{NF}_2$  с молекулой реагента.

Это положение, экспериментально доказанное для реакции тетрафторгидразина и изобутилена, принимается также в кинетических исследованиях реакции  $\text{N}_2\text{F}_4$  с моноокисью фтора [176] и фтором [138]. Рубинштейн, Сикре и Шумахер [176] исследовали кинетику реакции тетрафторгидразина с моноокисью фтора:



Реакция проводилась при температурах 120—170 °С и давлениях тетрафторгидразина менее 40 мм рт. ст. В этих условиях концентрации  $\text{N}_2\text{F}_4$  и  $\text{NF}_2$  соизмеримы. Поэтому наряду с молекулярной реакцией протекала также радикальная:



Кинетическое уравнение реакции тетрафторгидразина с моноокисью фтора имеет вид:

$$-\frac{d[\text{NF}_2]}{dt} = 3,04 \cdot 10^{12} T^{1/2} e^{-22\,100/RT} [\text{NF}_2] [\text{CF}_2]$$

Предполагается, что реакция имеет следующий механизм:

1.  $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\dot{\text{NF}}_2$
2.  $\dot{\text{NF}}_2 + \text{OF}_2 = \text{NF}_3 + \dot{\text{O}}\text{F}$
3.  $\dot{\text{O}}\text{F} + \dot{\text{NF}}_2 = \text{NF}_2\text{OF}$
4.  $\text{NF}_2\text{OF} = \text{NF}_2\text{O}\cdot + \text{F}$
5.  $\text{NF}_2\dot{\text{O}} + \text{NF}_2 = \text{FNO} + \text{NF}_3$
6.  $\text{NF}_2 + \text{F} = \text{NF}_3$

Существование радикалов  $\cdot\text{NF}_2\text{OF}$  и  $\text{NF}_2\text{O}\cdot$  остается недоказанным.

Рассуждения о кинетике процесса основаны на предположении, что скорость установления равновесия реакции 1 существенно превышает скорость любых других элементарных реакций. Это положение в работе не доказывается, однако, как показано выше, оно является правильным.

Лимитирующей стадией считается стадия 2, и энергия активации суммарной реакции приравнивается энергии активации этой стадии.

Леви и Копеланд [138] описали кинетику реакции тетрафторгидразина и фтора:



Реакция является гомогенной, кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{d[\text{F}_2]}{dt} = 1,0 \cdot 10^{11,0 \pm 0,2} \exp \left[ -\frac{20,400 \pm 400}{RT} \right] [\text{N}_2\text{F}_4]^{1/2}$$

Предполагается следующий механизм:

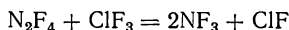
1.  $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\text{NF}_2$
2.  $\cdot\text{NF}_2 + \text{F}_2 = \text{NF}_3 + \text{F}\cdot$
3.  $\text{NF}_2 + \text{F} + \text{M} = \text{NF}_3 + \text{M}$
- 3a.  $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{F} = \text{NF}_3 + \text{NF}_2\cdot$

Стадии 3 и 3a считаются недоказанными и предполагаются равновероятными. Однако поскольку кон-



концентрация  $N_2F_4$  всегда больше, чем концентрация  $NF_2$ , стадия 3а, по-видимому, более предпочтительна, чем стадия 3. Как и в предыдущих работах, предполагается, что скорость диссоциации 1 существенно превышает скорость остальных элементарных стадий.

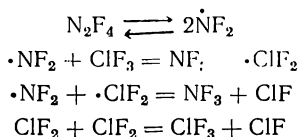
Шумахер и сотр. [177] изучили кинетику реакции между тетрафторгидразином и трехфтористым хлором:



Реакция проводилась при 180—210 °С и малых давлениях тетрафторгидразина (40—300 мм рт. ст.). Кинетическое уравнение процесса имеет вид:

$$\frac{d[NF_3]}{dt} = 1,49 \cdot 10^{12} e^{-23\,500/RT} [N_2F_4] [ClF_3]$$

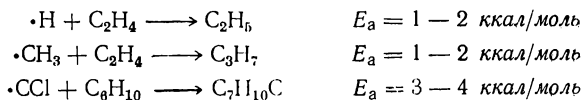
Постулируется следующий механизм, остающийся без экспериментального доказательства:



Из приведенных кинетических данных для реакций тетрафторгидразина следует весьма важный вывод о химической активности радикала  $\dot{N}F_2$  [14, 164].

Реакции радикалов  $\dot{N}F_2$  характеризуются энергиями активации, превышающими энергии активации других радикальных реакций. Так, энергия активации реакции с изобутиленом составляет 12,5 ккал/моль, с моноокисью фтора — 21 ккал/моль, с фтором — 20,4 ккал/моль и с трехфтористым хлором — 23,5 ккал/моль.

Для сравнения приведем энергии активации некоторых радикальных реакций с олефинами [178]



Большие величины энергии активации позволяют оценить радикалы  $\dot{N}F_2$  как химически малоактивные.

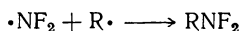
По Н. Н. Семенову [178], активность радикалов определяется энергией взаимодействия свободного электрона радикала с остальными связями радикала. Понятно, что высокая электроотрицательность атомов фтора приводит к связыванию свободного электрона радикала  $\cdot\text{NF}_2$  и к резкому снижению химической активности радикала. Радикал  $\cdot\text{NF}_2$  в целом выглядит электронно-насыщенной системой; его можно уподобить молекулам окиси и двуокиси азота.

Введение представления о малой химической активности радикалов позволяет понять механизм реакций дифтораминарования.

Экспериментальный материал по реакциям дифтораминарования показывает, что реакции с тетрафторгидразином начинаются лишь тогда, когда молекулы вещества, реагирующего с тетрафторгидразином, образуют радикалы.

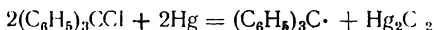
Буквально все реакции дифтораминарования тетрафторгидразином требуют инициирования, вызывающего образование радикалов из реагентов, т. е. представляют собой радикальную реакцию радикалов  $\cdot\text{NF}_2$  с радикалами реагента или с радикалоподобными ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $>\text{C}=\text{C}<$ ), а также с кинетически активными ( $\text{F}_2$ ,  $\text{OF}_2$ ) молекулами.

Исходя из этой концепции, дифтораминарование можно представить как многостадийный процесс, состоящий по меньшей мере из трех стадий: 1) гомолиз тетрафторгидразина; 2) образование радикалов из реагента; 3) дифтораминарование — взаимодействие радикала  $\cdot\text{NF}_2$  с радикалом реагента



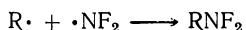
В случае взаимодействия с электронно-ненасыщенными молекулами стадия 2 отсутствует.

Кинетика процесса в целом может определяться не только стадией 3 (что имело место в случае реакции  $\text{N}_2\text{F}_4$  с олефинами и  $\text{OF}_2$ ), но и стадией генерации радикалов (стадия 2). Например, реакция  $\text{N}_2\text{F}_4$  с трифенилметилхлоридом лимитируется, вероятно, реакцией генерации радикалов (стадия 2), которая для данной реакции имеет вид:



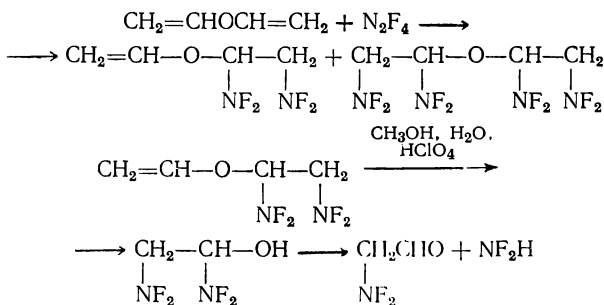
Можно ожидать, что та же стадия 2 лимитирует процесс и в случае взаимодействия  $N_2F_4$  с органическими азосоединениями.

Реакции дифтораминарования, представляющие собой радикальные процессы, не являются ценными, так как на стадии дифтораминарования происходит связывание двух радикалов:



Это обстоятельство ограничивает возможности инициирования процессов дифтораминарования; по-видимому, большинство методов инициирования цепных реакций (например, метод искусственного введения инициаторов) здесь непригодны.

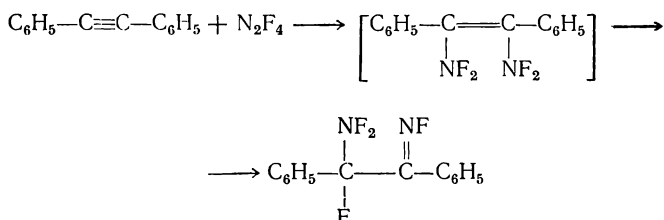
Дифтораминарованию тетрафторгидразином посвящена обширная литература. Из всех синтетических методов наибольшее значение имеет реакция присоединения  $N_2F_4$  к олефинам; кинетика и механизм этой реакции рассмотрены выше. Путем присоединения тетрафторгидразина к этилену, пропилену, бутилену, циклопентану, изобутилену и другим олефинам [171, 172, 179], а также к винилгалоидам [173] синтезировано большое число вицинальных органо-бис-дифтораминов. Из продуктов присоединения тетрафторгидразина к дивиниловым эфирам получены нестабильные 1,2-бис-дифтораминоспирты [166, 167].



В результате присоединения тетрафторгидразина к олефинам в присутствии фтористого натрия образуются N-фториминонитрилы [180].

Исследовано присоединение тетрафторгидразина к производным ацетилена; при этом в результате пере-

группировки, которую претерпевает продукт присоединения тетрафторгидразина по тройной связи, образуются  $\alpha$ -фтор- и  $\alpha$ -дифтораминофторимины [181, 182]:

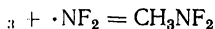
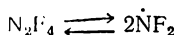
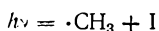


Осуществлено присоединение тетрафторгидразина к производным антрацена [183], к двойной связи  $C=C$  карборанов [168], к циклическим полиолефинам, например, к циклооктатетраену [184, 185].

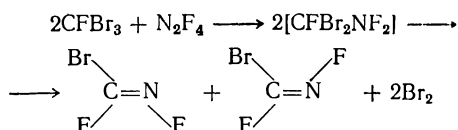
Свойства продуктов присоединения тетрафторгидразина к рядуолефинов приведены в работе Петри и Фримана [179].

Продукты присоединения тетрафторгидразина к олефинам рассматриваются американскими исследователями как связующие твердых ракетных топлив. Так, запатентован метод присоединения тетрафторгидразина к полибутадиену [186], бутадиену [169], а также к олефинам, содержащим изоцианатную группу [187].

Фразер [188] показал, что при действии ультрафиолетового света на смесь иодистого алкила ( $\text{CH}_3\text{I}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ) и тетрафторгидразина происходит замена атома иода на группу  $\text{NF}_2$  с образованием алкилдифторамина. Поскольку ультрафиолетовый свет фотохимически активен для иодистого алкила: реакция, вероятно, имеет простой механизм:



Вероятно, аналогична по механизму и фотохимическая реакция трибромфторметана с тетрафторгидразином [189]:



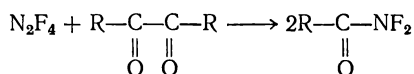
Продуктами реакции являются *цис*- и *транс*-фторимины. Предполагают, что дибромфторметилдифторамин  $\text{CFBr}_2\text{NF}_2$  образуется как нестабильный промежуточный продукт в результате реакции



По-видимому, фотохимическая реакция, при которой первичной фотодиссоциации подвергается взаимодействующее с  $\text{N}_2\text{F}_4$  соединение, представляет собой общий метод дифтораминарования тетрафторгидразином.

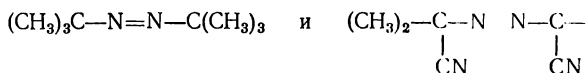
Большая группа реакций дифтораминарования органических веществ основана на термическом разложении этих веществ на радикалы, которые затем вступают в реакцию с дифторамино-радикалом.

Петри и Фриман [190] провели термическую реакцию тетрафторгидразина с diketонами

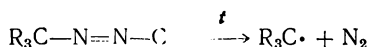


где  $\text{R}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Они также дифтораминаровали азосоединения



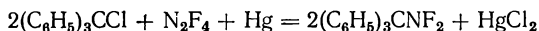
разлагающиеся при нагревании с элиминированием азота и образованием свободного радикала:



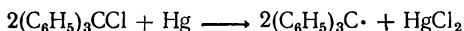
Юнг и Дрезднер [191] аналогично дифтораминаровали перфторазоалканы.

Гексафенилэтан при нагревании также дифторамируется [190], что объясняется его способностью диссоциировать на трифенилметильные радикалы.

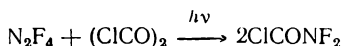
Реакция дифтораминирования тетрафторгидразина трифенилметильных радикалов лучше проводить не при нагревании, а в присутствии ртути [192]:



Химизм процесса заключается в генерации трифенилметильных радикалов с помощью ртути:



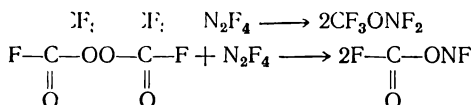
Тетрафторгидразин реагирует с дикарбонилхлоридом на свету [193]:



Реакция, вероятно, протекает в результате фотодиссоциации  $(\text{ClCO})_2$ .

При контакте тетрафторгидразина с органическими перекисями  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  и  $\text{F}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{F}$  образу-

ются соединения с группой  $-\text{ONF}_2$  [194]:

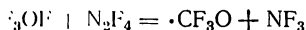


Реакции имеют бирадикальный механизм, заключающийся в диссоциации перекисей и взаимодействии радикалов  $\cdot\text{NF}_2$  и  $\cdot\text{CF}_3\text{O}$ .

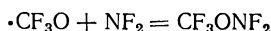
Органические оксидифтораминпроизводные получают также при взаимодействии тетрафторгидразина с органическими гипохлоритами [195], например



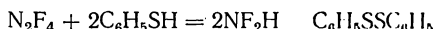
Реакция также имеет бирадикальный механизм; сначала при фторировании тетрафторгидразина гипохлоритом образуется радикал  $\cdot\text{CF}_3\text{O}$ :



затем, в последующей стадии, образуется  $\text{CF}_3\text{ONF}_2$ :



Тетрафторгидразин реагирует и с тиофенолом:

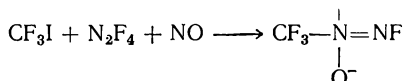


Реакция, как показано Фриманом, Кеннеди и Кольбарном [196], представляет собой один из методов синтеза дифторамина. Вероятно, реакция объясняется термической диссоциацией тиофенола по связи S—H.

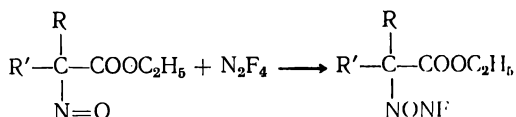
На основе реакций тетрафторгидразина разработаны методы синтеза органических веществ, содержащих группы  $-\overset{+}{\text{N}}=\text{N}-\text{F}$ .



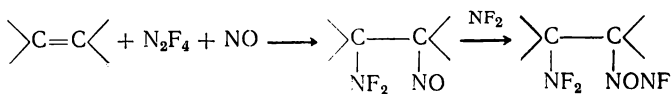
Фразер [197] показал, что при взаимодействии трифториодистого метила, тетрафторгидразина и окиси азота синтезируется N-фтор-N'-трифторметилдiazин



Этот метод был развит в работах американских [198—200] и советских [201] химиков. Кнунянц, Дяткин и Беккер [201] показали, что тетрафторгидразин присоединяется к нитрогруппе эфиров  $\alpha$ -нитроперфторкарбоновых кислот:



Рид провел реакцию смеси тетрафторгидразина и окиси азота с олефином [200] и получил продукт, содержащий  $\text{NF}_2$ - и  $\text{NONF}$ -группы в вицинальном положении

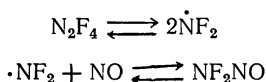


Реакции тетрафторгидразина с неорганическими соединениями исследовались менее интенсивно, чем с органическими. Большинство неорганических реакций также представляет собой превращения дифтор-амин-радикала.

Кольбарн и Джонсон [202] синтезировали нитрозодифторамин из тетрафторгидразина и окиси азота:

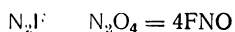


Синтез проводится в протоке при 300 °С в 10-кратном избытке окиси азота и при сильном охлаждении газов (—196 °С). По наблюдениям Кольбарна и Джонсона выход  $\text{NF}_2\text{NO}$  увеличивается с повышением температуры, что связано с диссоциацией тетрафторгидразина на дифторамин-радикал. Поэтому реакция заключается, вероятно, во взаимодействии радикала  $\cdot\text{NF}_2$  с окисью азота:



Нитрозодифторамин представляет собой при низких температурах темно-синюю жидкость; при нагревании до комнатной температуры он испаряется и полностью разлагается на тетрафторгидразин и окись азота. Джонсон и Кольбарн [203] изучили равновесие реакции окиси азота с дифторамин-радикалами и нашли, что энтальпия реакции равна 10,1 ккал/моль. Отсюда энтальпия образования  $\text{NF}_2\text{NO}$   $\Delta H_f^\circ_{298} = 20,4 \pm 1,4$  ккал/моль. Энтальпию реакции Джонсон и Кольбарн отождествляют с энергией диссоциации связи N—N в нитрозодифторамине.

Взаимодействие тетрафторгидразина и двуокиси азота [204] при комнатной температуре происходит со взрывом. Если испарять смесь  $\text{N}_2\text{F}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ , полученную конденсацией реагентов при —196 °С, то реакция протекает без взрыва, хотя и весьма быстро. Реакция передается стехиометрическим уравнением:



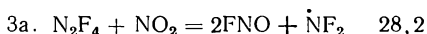
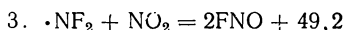
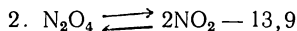
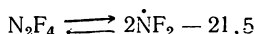
и может служить методом получения фтористого нитрозила. Реакция протекает со 100%-ным превращением.



Образование фтористого нитрозила можно представить как результат радикальной реакции  $\text{NF}_2 + \text{NO}_2 = [\text{F}_2\text{N} - \text{NO}_2]$ , аналогичной реакции  $\text{NF}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NF}_2\text{NO}$ . Нитрилдифторамина  $\text{NF}_2\text{NO}_2$ , подобно нитрозодифторамину, может быть нестабильным:

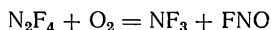


Механизм процесса можно передать схемой, учитывающей как реакцию  $\text{NF}_2$ , так и  $\text{N}_2\text{F}_4$  с  $\text{NO}_2$  (справа приведены тепловые эффекты реакций  $\Delta Q$ , ккал/моль):



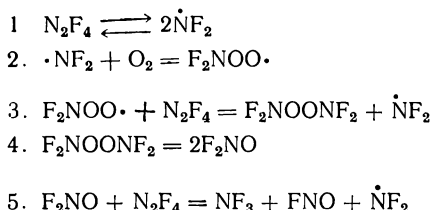
Реакция 3 сопровождается большим положительным тепловым эффектом (49,2 ккал/моль) и может привести к тепловому взрыву. Наряду с реакцией 3 возможна также реакция За, однако эти реакции неразличимы.

Как сообщил Бик [205], взаимодействие тетрафторгидразина с кислородом передается стехиометрическим уравнением:



Однако, по данным Сикре и Шумахера [206], тетрафторгидразин не реагирует с кислородом в тех условиях, в которых наблюдал реакцию Бик. Причина расхождения результатов в том, что скорость реакции зависит от материала стенок реактора и наличия влаги [204]. Так, в металлическом реакторе реакция при комнатной температуре не протекает в течение 5—8 суток; при  $\sim 80^\circ\text{C}$  превращение составляет  $\sim 10 \div 20\%$  за 50 ч. Введение даже следов влаги в металлический реактор резко ускоряет процесс. Реакции с сухим кислородом в стеклянном реакторе протекают значительно быстрее. В ходе реакции образуется двуокись азота, которая быстро реагирует с  $\text{N}_2\text{F}_4$ . Одним из продуктов реакции является  $(\text{NO})_2\text{SiF}_6$ .

Для объяснения механизма процесса может быть предложена следующая схема [204]:



Радикал перекиси дифторамина, реагируя с молекулой тетрафторгидразина, может образовывать неустойчивую перекись  $\text{F}_2\text{NOONF}_2$  (реакция 3), которая легко диссоциирует по связи O—O (реакция 4). Реакция 5 передает фторирование тетрафторгидразина радикалом  $\cdot\text{ONF}_2$ .

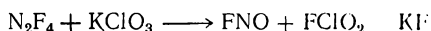
Экспериментально было установлено [204], что действие воды проявляется лишь тогда, когда реакция проводится в стеклянном или в металлическом реакторе. В реакторе с тефлоновыми стенками присутствие воды не влияет на процесс.

Известно, что фтористый нитрозил — вещество чрезвычайно агрессивное; он легко реагирует с металлом, образуя фториды и окись азота, и со стеклом, образуя четырехфтористый кремний и азотистый ангидрид. Взаимодействие фтористого нитрозила с металлом и стеклом ускоряется при наличии влаги. Поэтому влияние воды на реакцию тетрафторгидразина с кислородом заключается, вероятно, в ускорении реакции фтористого нитрозила с металлом, приводящей в присутствии кислорода к образованию двуокиси азота, которая активно взаимодействует с тетрафторгидразином.

В работе [414] опубликованы результаты, аналогичные полученным в работах [204—206].

Описано взаимодействие тетрафторгидразина с некоторыми твердыми неорганическими окислителями [207];  $\text{KNO}_3$  и  $\text{AgNO}_3$  окисляют  $\text{N}_2\text{F}_4$  до фтористого нитрозила при температуре около  $80^\circ\text{C}$ , а  $\text{KNO}_2$  — при  $25^\circ\text{C}$ . Хлорат калия реагирует при  $25^\circ\text{C}$ , образуя фтористый нитрил и фтористый хлорил  $\text{FClO}_2$ ; поскольку фтористый хлорил окисляет фтористый нитрозил до фтористого нитрила, следует считать, что окисле-

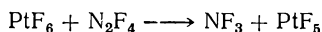
ние  $N_2F_4$  хлоратом калия протекает фтористого нитрозила:



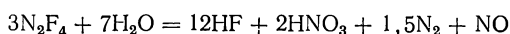
Фтористый хлорил  $FClO_2$  реагирует с  $N_2F_4$  при 80–90 °C; при этом получают  $FNO$ ,  $NF_3$ ,  $Cl_2$ ,  $ClO_2$ ,  $O_2$ .

Неожиданно воздействие перхлората калия: как сообщается в работе [207], перхлорат калия и тетрафторгидразин не реагируют при 200 °C и 1 атм.

Гексафторид платины фторирует тетрафторгидразин [208]

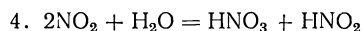
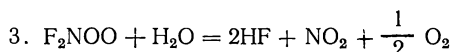
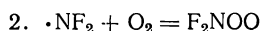
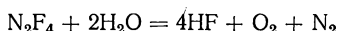


Гидролиз тетрафторгидразина [204] передается стехиометрическим уравнением:



Реакция сопровождается побочным процессом, одним из продуктов которого является закись азота. Гидролиз протекает медленно даже при температуре +80 °C: за 10 ч превращение  $N_2F_4$  составляет ~10%.

Гидролиз  $N_2F_4$  можно представить как фторирование воды молекулой  $N_2F_4$ , за которым следует окисление тетрафторгидразина кислородом в присутствии воды:

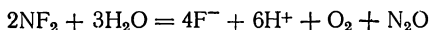


Наиболее медленной реакцией, лимитирующей процесс, является стадия 1. Остальные стадии протекают быстро. Реакции 1, 2, 4, 5 последовательны, реакции 2 и 3 последовательно-параллельны.

Последовательные реакции 1—5 можно просуммировать; в результате получается стехиометрическое уравнение, приведенное выше.

Предложенный механизм основан на фторирующем действии тетрафторгидразина. Между тем этот механизм не объясняет появления незначительных количеств

закиси азота при гидролизе. Возможно, что при гидролизе тетрафторгидразина в незначительной степени происходит также окисление воды радикалом  $\text{NF}_2$ :



Радикал дифторамина проявляет в этой реакции свойства псевдогалогена.

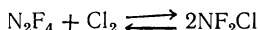
Реакция тетрафторгидразина с перекисью водорода, исследованная в 3%-ном водном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$ , протекает энергично и приводит к 80-96%-ному превращению тетрафторгидразина. Реакция передается стехиометрическим уравнением:



Однако ИК-спектр продуктов реакции обнаруживает наличие небольших количеств трифторида азота. Вероятно, образование  $\text{NF}_3$  можно объяснить реакцией  $\text{N}_2\text{F}_4$  с кислородом, выделяющимся при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Взаимодействие тетрафторгидразина с фтором ( $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{F}_2 = 2\text{NF}_3$ ) было описано выше.

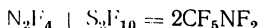
По мнению Петри [190], газообразная смесь тетрафторгидразина с хлором реагирует под действием света при 80 °C с образованием хлордифторамина. Однако выход хлордифторамина не может быть большим, ибо, как следует из приведенного выше термодинамического расчета равновесия



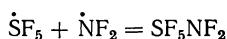
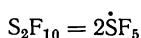
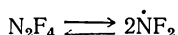
степень диссоциации хлордифторамина на  $\text{N}_2\text{F}_4$  и хлор при 80 °C равна 0,995.

Тетрафторгидразин активно реагирует с нитратом фтора  $\text{FONO}_2$ , представляющим собой фторирующий, окисляющий и нитрующий реагент одновременно; в продуктах реакции обнаружены  $\text{NF}_3$ ,  $\text{FNO}$  и  $\text{NO}_2$  [209].

В 1963-1964 гг. химики на основе реакций тетрафторгидразина успешно развили синтетическую химию дифтораминов и оксидифтораминов серы. При взаимодействии тетрафторгидразина и декафтордисульфида  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  при 150 °C образуется [211, 212] дифтораминопентафторсульфид  $\text{SF}_5\text{NF}_2$

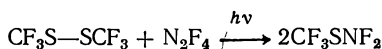


Реакция, по-видимому, имеет простой механизм, заключающийся во взаимодействии радикалов  $\cdot\text{NF}_2$  с радикалом пентафторида серы:

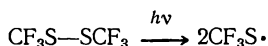


Дифтораминопентафторид серы образуется также в фотохимической реакции между тетрафторгидразином и четырехфтористой серой или при действии тетрафторгидразина на серу [213]. Вещество представляет собой бесцветный газ, кипящий при  $-17,7^\circ\text{C}$ , теплота испарения  $5,660 \text{ ккал/моль}$ ,  $d = 1,78 \text{ г/см}^3$  при  $0^\circ\text{C}$ . Вещество не разлагается при нагревании до  $220^\circ\text{C}$  [211]. Реакции  $\text{SF}_5\text{NF}_2$  исследовал Болвин [212].

Штумп и Падгет [214] синтезировали трифторметилдифтораминосульфид в результате фотохимической реакции:



По-видимому, объяснение реакции основано на фотохимической диссоциации

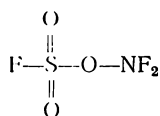


Люстиг и Кэди [215] синтезировали оксидифтораминофторсульфонат  $\text{NF}_2\text{OSO}_2\text{F}$  при нагревании смеси тетрафторгидразина и пероксифторсульфоната  $(\text{FSO})_2$ . Реакция начинается с термической диссоциации:



Образующийся радикал  $(\text{FSO}_2)\cdot$  взаимодействует с радикалом  $\cdot\text{NF}_2$  [217].

Оксидифтораминофторсульфонат



представляет собой оксидифтораминопроизводное серы. Вещество кипит при  $-2,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , зависимость давления от температуры имеет вид ( $p$  в мм рт. ст.):

$$\lg p = \frac{1,287 \cdot 10^{-3}}{T} + 7,641$$

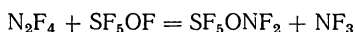
Теплота парообразования составляет  $5,89 \text{ ккал/моль}$ , константа Трутона равна  $21,7$

$$d = -3,17 \cdot 10^{-3}t + 1,577$$

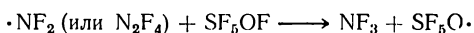
(температура в градусах Цельсия).

При  $-2,5^\circ\text{C}$   $d = 1,586 \text{ г/см}^3$

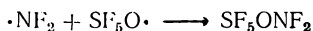
Руфф [218] синтезировал оксидифтораминопентафторид серы в результате реакции тетрафторгидразина с гипофторитом пентафторида серы:



Вероятно, реакция начинается с фторирующего действия гипофторита

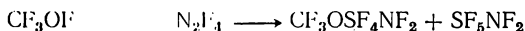


за которым следует радикальная реакция



Соединения  $\text{CF}_3\text{ONF}_2$  и  $\text{SF}_5\text{ONF}_2$  получили также Халь и Вильямсон [219]. Оксидифтораамид пентафторида серы — бесцветный газ, кипящий при  $-10^\circ\text{C}$ , химически неагрессивный (вещество не реагирует со стеклом и ртутью при комнатной температуре) [220].

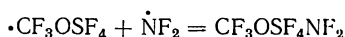
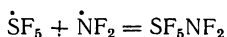
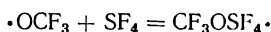
Фторирующая способность гипофторитов использована в работе Дункана и Кэди [217], которые описали реакцию



Реакция, по-видимому, начинается с фторирования гипофторитом

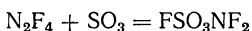
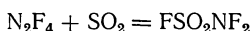


за которым следуют реакции:

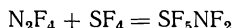


Дифтораид серы  $\text{CF}_3\text{O}-\text{SF}_4-\text{NF}_2$  представляет собой жидкость, кипящую при  $29,3^\circ\text{C}$ . Измерены некоторые константы вещества [217].

Осуществлены фотохимические синтезы [221, 222]

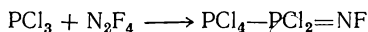


а также синтез [213]



Механизм реакций более сложен, чем механизм дифтораминирования, и будет рассмотрен ниже.

Взаимодействие тетрафторгидразина с треххлористым и трехфтористым фосфором описали Кардашевский и др. [223]. При  $100^\circ\text{C}$  в растворе хлорокиси фосфора протекает реакция



Фтораин окисляется сернистым ангидридом, образуя  $\text{POCl}_2-\text{PCl}_2=\text{NF}$ . Трехфтористый фосфор не реагирует с тетрафторгидразином при  $100^\circ\text{C}$ .

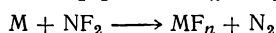
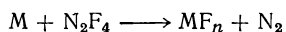
Таким образом, многочисленные реакции дифтораминирования тетрафторгидразином основаны на одном и том же механизме — радикал  $\cdot\text{NF}_2$  взаимодействует с радикалом  $\text{R}\cdot$ , образующимся в результате диссоциации вещества  $\text{R}-\text{R}$ , реагирующего с тетрафторгидразином; различие заключается лишь в способе воздействия на реагент, приводящем к его диссоциации.

#### 4.3.2.2. Фторирование

Тетрафторгидразин обладает способностью к фторированию, выражающемуся в образовании соответствующего фторида и элиминировании молекулярного

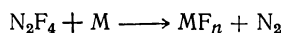
азота. При взаимодействии с восстановителями: иодид-ионом, гидридами, щелочными металлами тетрафторгидразин ведет себя как типичный фторирующий реагент. Фторирующее действие обнаруживается также в реакциях с органическими или неорганическими объектами, проводимых при высоких температурах.

Фторирующее действие тетрафторгидразина связано с разрывом связи N—F; энергия диссоциации этой связи составляет  $\sim 70$  ккал/моль, из чего следует, что энергия активации процессов фторирования должна быть довольно большой. Поскольку фторирование прежде всего связано с разрывом связи N—F, а энергия диссоциации связи N—F в молекуле  $N_2F_4$  и в радикале  $NF_2$  приблизительно одинакова, то можно считать, что энергии активации двух предполагаемых процессов

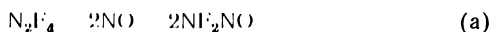


должны были бы быть приблизительно одинаковыми. Поэтому, рассматривая соотношения скоростей этих двух реакций, приходим к выводу, что определяющим фактором в различии скоростей процессов будет концентрация молекул  $N_2F_4$  и радикалов  $NF_2$ .

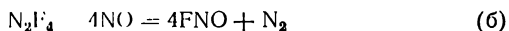
Поскольку, как правило, концентрация молекул  $N_2F_4$  превышает концентрацию радикалов  $\cdot NF_2$ , фторирование представляет собой молекулярную реакцию



Конкуренция процессов фторирования и дифтораминарования тетрафторгидразином может быть рассмотрена на примере реакции  $N_2F_4$  с окисью азота. Дифтораминарование окиси азота передается известной реакцией



Возможный процесс фторирования можно передать реакцией



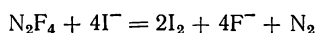
Для реакции (a)  $\Delta H = 10$  ккал/моль и  $\Delta G_{300}^\circ$ , вероятно, близко к нулю. Для реакции (б)  $\Delta H =$



$= -147,6$  ккал/моль и  $\Delta G_{298}^{\circ} = 84,96$  ккал/моль. Однако хотя реакция (а) термодинамически более вероятна, различие в энергиях активации радикальной реакции (а) и молекулярной (б) столь велико, что процесс идет по реакции (а) даже при  $300^{\circ}\text{C}$ .

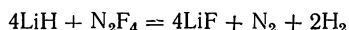
Можно предположить с большой степенью вероятности, что при дальнейшем повышении температуры или при увеличении времени контакта в условиях опыта Кольбурна и Джонсона (например, при проведении реакции при  $300^{\circ}\text{C}$ , но в статистических условиях) реакция фторирования стала бы возможной.

Взаимодействие тетрафторгидразина с водным раствором иодистого калия [224] передается стехиометрическим уравнением:



Реакция представляет собой типичное фторирование. Процесс, однако, сопровождается дифтораминированием (см. ниже).

Гидриды энергично восстанавливают тетрафторгидразин. Реакция тетрафторгидразина с гидридом лития [174]



протекает при температурах  $0-50^{\circ}\text{C}$  со взрывом. Реакция имеет длительный индукционный период. Проведение опытов в органических растворителях (диэтиловый эфир, диоксан, гексан) не изменяло направления реакции.

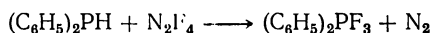
Аналогичным образом реагирует тетрафторгидразин с алюмогидридом лития.

Рассмотренный выше гидролиз тетрафторгидразина также представляет собой фторирование.

Соединения трехвалентного фосфора, обладающие восстановительной способностью, фторируются тетрафторгидразином [225]. Так, при низких температурах протекает реакция:



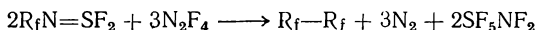
Раствор  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$  во фреоне реагирует с  $\text{N}_2\text{F}_4$ :



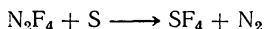
В обеих реакциях происходит окисление фосфора  
 $P^{+3} \longrightarrow P^{+5}$

Из реакций тетрафторгидразина с бороводородами описана только одна — Пирсон и Фразер [226] исследовали взаимодействие тетрафторгидразина и диборана. Авторам не удалось точно идентифицировать продукты реакции; по-видимому, они представляют собой преимущественно фторпроизводные боразола, т. е. продукты фторирования гидридов бора. В ИК-спектре смеси продуктов реакции имеются частоты, которые находятся в области колебаний связи N—F, однако фторазотные соединения не были выделены.

По данным Дрезднера и др. [227], дифториды иминосеры  $R_fN-SF_2$  (где  $R_f$  — перфторалкил) фторируются тетрафторгидразином:



При взаимодействии тетрафторгидразина с серой при 135 °С и высоком давлении образуется четырехфтористая сера [213]

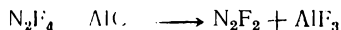


Так же как и реакция с I, реакция с серой сопровождается дифтораминамированием, однако выход пентафтордифторамина серы  $SF_5NF_2$  составляет всего лишь 6%.

Подробно описано исследование реакции тетрафторгидразина с азидом натрия, которая заключалась во фторировании азидов натрия тетрафторгидразином; подобно реакции фтора с азидом натрия (см. гл. 5) в продуктах реакции обнаружены  $NF_3$ ,  $N_2$  и  $NaF$  [228].

Тетрафторгидразин фторирует хлориды, при этом получаются  $CF_3Cl$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CFCl$  [151].

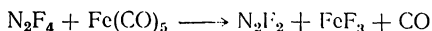
Своеобразный тип реакции фторирования представляет собой превращение тетрафторгидразина в дифтордiazин. При взаимодействии тетрафторгидразина с треххлористым алюминием образуется дифтордiazин и фторид алюминия [229]:



Реакция кажется странной, если учесть, что дифтордiazины более активно фторируют вещества, чем тет-

рафторгидразин. Однако аналогичные результаты получены и в работах [230, 231].

Энглин и Филатов [230] показали, что при взаимодействии тетрафторгидразина с пентакарбонилем железа в статических условиях при 100 °С образуется дифтордиазин и фтористое железо:



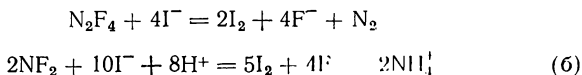
Тетрафторгидразин реагирует с бромом при облучении смеси светом [231]; при этом также образуется дифтордиазин с выходом 60%. О других продуктах реакции не сообщается.

В перечисленных реакциях тетрафторгидразина с  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{Vg}_2$  много неясного и сомнительного, однако они показывают интересную особенность тетрафторгидразина — способность фторировать, превращаясь в дифтордиазины.

#### 4.3.2.3. Реакции совместного дифтораминарования и фторирования

Тетрафторгидразин, представляющий собой равновесную систему  $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\text{NF}_2$ , может проявлять дифтораминарующую и фторирующую способность в одном процессе в виде двух параллельных реакций.

По данным [224], взаимодействие тетрафторгидразина с водным раствором иодистого калия передается двумя параллельными реакциями:



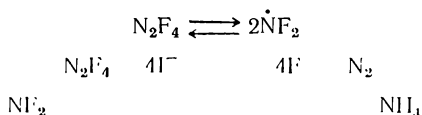
Реакция (а) — это типичная реакция фторирования; по механизму реакция (б) аналогична реакциям дифтораминарования.

В табл. 18 представлены доли реакций (а) и (б) в общем процессе превращения тетрафторгидразина. Превращение  $\text{N}_2\text{F}_4$  по реакции фторирования (а) преобладает над превращением по реакции (б), причем доля реакции (а) возрастает с уменьшением кислотности среды.

Таблица 18. Результаты опытов по исследованию реакции тетрафторгидразина с KI

Время контакта	pH	Навеска N <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , г-моль·10 <sup>-3</sup>	Превращение N <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , %		Доля в общем превращении, %		Количество выделившегося иода, г-моль·10 <sup>-3</sup>	
			по F <sup>-</sup>	по NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	реак (а)	реакция (б)	эксп.	расч.
5 мин	1,3	0,728	2,50	—	—	—	0,133	0,074
30		0,962	9,45	5,2	55,0	45,0	0,664	0,664
1		1,430	15,0	8,25	55,0	45,0	1,640	1,566
24		1,430	61,0	36,0	55,0	45,0	5,440	5,350
10 мин		0,955	0,97	—	100	0	0,015	0,018
30	7,0	0,970	5,3	—	100	0	0,173	0,195
1		0,840	16,6	—	100	0	0,518	0,558
3		1,030	32,6	—	100	0	1,34	1,34
24		1,060	57,8	8,5	85,3	14,7	2,39	2,21

В целом процесс может быть передан схемой:



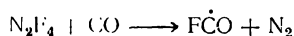
При такой трактовке фторирующими являются молекулы тетрафторгидразина, а дифтораминамирующие — радикалы  $\cdot\text{NF}_2$ .

По данным [204], при гидролизе тетрафторгидразина наряду с основной реакцией — фторированием — происходит также дифтораминарование, конечным продуктом которого является закись азота. Однако и здесь преобладает реакция фторирования

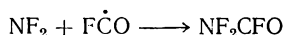
Фразер и Стрив [232] описали реакцию



Процесс, вероятно, заключается в совмещении фторирования и дифтораминарования. Реакция начинается с фторирования

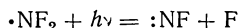


в результате которого образуется радикал  $\text{FCO}\cdot$ , вступающий далее во взаимодействие с радикалом  $\text{NF}_2\cdot$ :

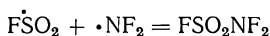
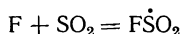
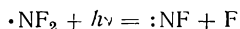


Следовательно, здесь фторирование инициирует реакцию дифтораминарования.

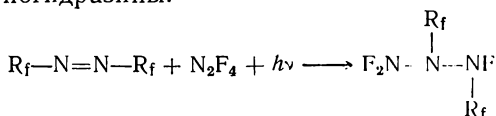
Люстиг и Бумгарднер [221, 222] синтезировали из  $\text{N}_2\text{F}_4$  и окислов серы продукты смешанного фторирования и дифтораминарования серного и сернистого ангидрида ( $\text{FSO}_2\text{NF}_2$  и  $\text{FSO}_3\text{NF}_2$ ). Они показали, что при облучении тетрафторгидразина светом с длиной волны 2537 Å происходит диссоциация радикала  $\cdot\text{NF}_2$  на атом фтора и радикал фторазен [233]:



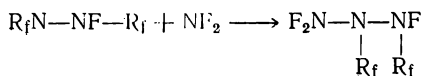
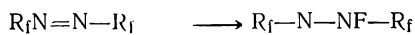
Атом фтора фторирует молекулу реагента, генерируя при этом свободный радикал. Механизм синтеза  $\text{FSO}_2\text{NF}_2$ , осуществленного Люстигом и Бумгарднером [221, 222], можно представить в следующем виде:



Механизм синтеза  $\text{FSO}_3\text{NF}_2$  аналогичен этому [221]. С помощью реакций подобного типа Саузен [243] синтезировал новый класс органических веществ — N-дифтораминогидразины:



где  $\text{R}_f\text{—CF}_3$  и  $\text{C}_2\text{F}_5$ . Вещества весьма нестабильны. Саузен объясняет реакцию фотодиссоциацией радикала  $\text{NF}_2\cdot$ , за которой идут стадии:



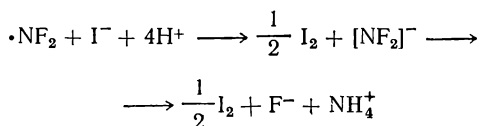
Выше говорилось, что реакция фторирования тетрафторгидразином имеет относительно высокую энергию активации. В методе Люстига и Бумгарднера фторирует не тетрафторгидразин, а атомный фтор; следовательно, снижается энергия активации фторирования; реакция фторирования открывает путь для дифтораминирования.

Рассмотрим вопрос о соотношении между стадиями фторирования и дифтораминирования. Вопрос решается различно в зависимости от характера реагента.

Наиболее интересен случай, когда реагент представляет собой электронно-насыщенную молекулу, не склонную к легкой радикализации (например, рассмотренная выше реакция  $N_2F_4$  с окисью углерода). Взаимодействие тетрафторгидразина с таким реагентом начинается с фторирования. Роль этой стадии заключается в генерации новых свободных радикалов и в создании условий для дифтораминирования. Общий процесс лимитируется стадией фторирования; реакция дифтораминирования, являющаяся радикальной, протекает быстро.

При взаимодействии тетрафторгидразина с электронно-ненасыщенным реагентом (например,  $NO$ ,  $NO_2$ ) преобладающим, конечно, является процесс дифтораминирования. Выше было показано, что термодинамически фторирование окиси и двуокиси азота тетрафторгидразином весьма выгодно. Однако тетрафторгидразин не фторирует окислы азота. Очевидное объяснение заключается в большой разнице энергий активации процессов дифтораминирования и фторирования.

При взаимодействии тетрафторгидразина с восстановителями, например, с ионом иода, мы сталкиваемся с новой способностью радикалов  $\cdot NF_2$  — окислительным действием радикала как нессвдогалогена:



Соотношение стадий дифтораминирования и фторирования определяется соотношением окислительных

способностей молекулы  $N_2F_4$  и радикала  $NF_2$  как псевдогалогена.

Приходится констатировать, что, несмотря на высокую электроотрицательность атомов фтора и азота и рассчитанную высокую электроотрицательность группы  $NF_2$  [235], окислительные функции радикалов  $\cdot NF_2$  проявляются крайне слабо. Это приводит к тому, что при взаимодействии тетрафторгидразина с восстановителями, т. е. в типичных окислительно-восстановительных реакциях, стадия фторирования резко преобладает над стадией дифтораминарования.

Таким образом, химическое поведение тетрафторгидразина является двойственным, что определяется структурной двойственностью вещества, представляющего собой равновесную смесь молекул  $N_2F_4$  и радикалов  $\cdot NF_2$ . Двойственность свойств проявляется в наличии дифтораминарующей и фторирующей способности; в зависимости от характера реагента и условий опыта эти особенности вывеляются либо по отдельности, либо совместно [14, 236].

Однако химия тетрафторгидразина не исчерпывается реакциями дифтораминарования и фторирования. Для тетрафторгидразина характерна также реакция дефторидирования, сопровождающаяся элиминированием иона  $F^-$  и образованием солей трифторгидразония  $N_2F_3^+$ . Химия солей катиона  $N_2F_3^+$  рассмотрена в гл. 6.

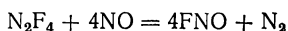
#### **4.3.3. О реакциях тетрафторгидразина, находящегося в колебательно-возбужденном состоянии**

Изучение поведения тетрафторгидразина, молекулы которого находятся в колебательно-возбужденном состоянии, стало возможным после открытия нового явления — фотохимического действия инфракрасного излучения. Басов, Маркин, Ораевский и Панкратов [417] показали, что при воздействии интенсивного инфракрасного излучения образуются колебательно-возбужденные молекулы, которые вступают в химическую реакцию непосредственно за время, предшествующее колебательно-поступательной релаксации. Высо-

кая интенсивность ИК-излучения достигается применением лазеров в качестве источников.

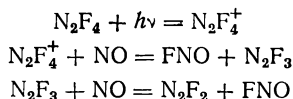
Для реакции  $\text{NF}_4$  с  $\text{NO}$  было показано, что колебательно-возбужденные молекулы  $\text{N}_2\text{F}_4$  начинают реагировать с окисью азота в том случае, если интенсивность излучения составляет около  $20 \text{ мт/см}^2$ . Колебательно-возбужденные молекулы  $\text{N}_2\text{F}_4$  образовывались под действием излучения лазера на  $\text{CO}_2$  длиной волны  $10,6 \text{ мк}$ . Это излучение резонансно поглощается симметричными и антисимметричными колебаниями связи  $\text{N—F}$  ( $\nu_2 = 934 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_8 = 958 \text{ см}^{-1}$ ); в результате образуются молекулы  $\text{N}_2\text{F}_4$ , колебательно-возбужденные по связи  $\text{N—F}$ . Поэтому можно ожидать, что поведение колебательно-возбужденных по связи  $\text{N—F}$  молекул тетрафторгидразина будет отличаться от реакций тетрафторгидразина, молекулы которого находятся в нормальном состоянии.

В работе [418] изучались реакции колебательно-возбужденных молекул тетрафторгидразина с  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , *изо*-бутиленом,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Во всех этих реакциях было установлено, что  $\text{N}_2\text{F}_4$ , находящийся в колебательно-возбужденном состоянии, ведет себя как сильный фторирующий реагент. При взаимодействии  $\text{N}_2\text{F}_4$  с  $\text{NO}$  протекающий процесс передается стехиометрическим уравнением:



Реакция представляет собой взрывной процесс, сопровождающийся интенсивной видимой хемилюминесценцией. Специальные опыты показали, что хемилюминесценция возникает в элементарном акте  $\text{F} + \text{NO} = \text{FNO}^*$ .

В целом реакция представляется в следующем виде:



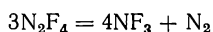
где  $\text{N}_2\text{F}_4^+$  — колебательно-возбужденные молекулы.

Образующиеся радикалы  $\text{N}_2\text{F}_3$  начинают цепной процесс последовательного фторирования окиси азота с образованием  $\text{FNO}$ . Первичная реакция и реакции



фторазотных радикалов сильно экзотермичны. Поэтому в результате следующих элементарных стадий химического процесса система разогревается и суммарная лазерохимическая реакция представляет собой процесс, инициированный реакциями колебательно-возбужденных молекул  $N_2F_4$  и развитый далее фторазотными радикалами; в процессе происходит также и разложение окиси азота с образованием атомного фтора. Для понимания химии  $N_2F_4$  существенна именно первичная стадия, представляющая собой фторирование окиси азота тетрафторгидразином.

Реакция невозбужденных молекул  $N_2F_4$  с окисью азота, выполняемая в статическом варианте, т. е. при нагревании смеси  $N_2F_4$  с NO, существенно отличается от реакции колебательно-возбужденных молекул  $N_2F_4$ . Так, при нагревании смеси  $N_2F_4$  с NO фторирования окиси азота тетрафторгидразином вообще не происходит. В статической системе смесь  $N_2F_4$  с NO не взаимодействует, а при нагревании этой смеси до температур выше  $300^\circ C$  наблюдается лишь разложение тетрафторгидразина:



Поэтому после нагревания смеси тетрафторгидразина и окиси азота образуются  $NF_3$ ,  $N_2$ , а окись азота остается без изменений.

Другой случай, в котором очень четко проявляется изменение свойств колебательно-возбужденных молекул  $N_2F_4$  по сравнению с молекулами  $N_2F_4$ , находящимися в нормальном состоянии, представляет собой реакция  $N_2F_4$  с *изо*-бутиленом. Как было показано выше, эта реакция заключается в дифтораминаровании изобутилена радикалами. При облучении смеси  $N_2F_4$  и *изо*- $C_4H_8$  ИК-светом длиной волны  $10,6 \text{ мк}$  проходит реакция, продуктами которой являются фторорганические соединения; при этом полностью отсутствуют продукты дифтораминарования изобутилена.

Таким образом, в работах [417, 418] показано, что при облучении тетрафторгидразина инфракрасным излучением лазера образуются колебательно-возбужденные молекулы, которые отличаются по своему химическому поведению от молекул, находящихся в невоз-

бужденном состоянии. В отличие от последних молекулы тетрафторгидразина, колебательно-возбужденные по связи N—F, обладают сильным фторирующим действием.

В работе [419] изучалась диссоциация колебательно-возбужденных молекул тетрафторгидразина на дифтор-амино-радикалы. Возбуждение проводилось лазером на CO<sub>2</sub>, длительность импульса составляла ~1 мксек, а интенсивность облучения изменялась в пределах 3,6—22 мдж на 1 см<sup>2</sup>. При возбуждении лазером связей N—F протекала диссоциация тетрафторгидразина, являющаяся результатом релаксации колебательной энергии по всем связям молекулы. Образующаяся колебательно-возбужденная молекула диссоциирует в соответствии с равновесием гомолитической реакции  $N_2F_4 \rightleftharpoons 2F_2N\cdot$ .

Однако количественные показатели равновесной диссоциации резко отличаются от тех, которые известны для диссоциации невозбужденных молекул тетрафторгидразина. Концентрация радикалов  $\cdot NF_2$  оказывается в 5—10 раз больше той, которая рассчитывается для термической диссоциации. В работе показано, что измеренные концентрации радикалов  $NF_2$  соответствуют расчетным величинам, получаемым в предположении о диссоциации непосредственно колебательно-возбужденной молекулы. Путь диссоциации колебательно-возбужденной молекулы оказывается более предпочтительным, чем путь колебательно-поступательной релаксации колебательной энергии и последующей реакции невозбужденных молекул, находящихся в состоянии бoльцмановского равновесия. Экспериментальные данные по диссоциации тетрафторгидразина под воздействием инфракрасного излучения лазеров подтверждают теоретические работы советских ученых (см., например, [420]), показавших преимущественную роль колебательного возбуждения в химическом процессе.

#### 4.4. ДИФТОРАМИН

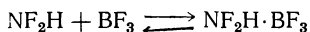
Дифторамин  $NF_2H$  является одним из наиболее интересных представителей класса фторидов азота в силу многообразия своих химических превращений.

Поведение вещества определяется наличием в молекуле атомов фтора и водорода, обладающих резко различной электроотрицательностью. Молекуле дифторамина свойственны окислительные функции, присущие связи N—F, и в то же время она проявляет восстановительные свойства за счет связи N—H. Под воздействием атома водорода увеличивается электронная плотность на атоме азота по сравнению с другими неорганическими фторидами, в результате дифторамин становится слабым основанием. Воздействие электроотрицательных атомов фтора поляризует связь N—H, что обуславливает кислотные свойства дифторамина.

Следовательно, дифторамин — амфотерное соединение, способное вести себя как окислитель или как восстановитель, как кислота или как основание; вещество образует аддукты кислотно-основного характера за счет донорно-акцепторной связи атома азота, а также комплексы за счет водородных связей или связей с мостиковым атомом фтора.

#### 4.4.1. Образование аддуктов с дифторамином

Крайг [237] исследовал взаимодействие дифторамина при низких температурах с льюисовыми кислотами  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{PF}_5$ . Конденсируя эквимолекулярные смеси реагентов при  $-196^\circ\text{C}$  и затем нагревая их, Крайг получил нестабильные аддукты состава 1 : 1. Если с  $\text{BCl}_3$  и  $\text{PF}_5$  дифторамин при нагревании реагировал, то аддукты дифторамина с  $\text{BF}_3$  и  $\text{SO}_2$  образовывали термодинамически равновесную систему, например



Для аддукта  $\text{NF}_2\text{H} \cdot \text{BF}_3$  давление паров становилось заметным при  $-63^\circ\text{C}$ . Крайг снял кривую зависимости общего давления паров аддукта от температуры в области от  $-56,5$  до  $-30,7^\circ\text{C}$ . Допуская без доказательства, что  $P_{\text{NHF}_2} P_{\text{BF}_3} = -P/2$ , где  $P$  — давление паров, и, следовательно, приняв, что  $K_p = -P^2/4$ , Крайг находит зависимость

$$\lg K_p = \frac{10,566}{T} + 54,286$$

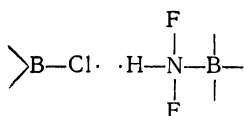
откуда  $\Delta H = 20,97$  ккал/моль.

Для  $\text{SO}_2$   $\lg K_p = -6291,2/T + 35,978$ ,  $\Delta H = 12,50$  ккал/моль в интервале от  $-73$  до  $-29^\circ\text{C}$ .

Присутствие аддукта дифторамина с треххлористым бором при  $-196^\circ\text{C}$  Крайг фиксировал по ИК-спектрам; давление пара до  $-80^\circ\text{C}$  было незначительным, а при температуре выше  $-80^\circ\text{C}$  аддукт разлагался с образованием  $\text{NF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{HCl}$  и других продуктов. Аддукт  $\text{NF}_2\text{H}\cdot\text{PF}_5$  необратимо разлагается при  $-50^\circ\text{C}$  на  $\text{N}_2\text{F}_2$  и  $\text{HF}$ .

В спектрах аддуктов  $\text{NF}_2\text{H}\cdot\text{BCl}_3$  и  $\text{NF}_2\text{H}\cdot\text{BF}_3$  наблюдаются новые частоты в области  $850\text{--}870\text{ см}^{-1}$ , которые по аналогии со спектром комплекса  $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BX}_3$  можно отнести к частоте  $\text{B—N}$ . Наблюдается также изменение частот  $\text{B—X}$ . Частоты  $\text{B—X}$  в спектре аддукта указывают на то, что ион  $\text{BF}_4^-$  или  $\text{BCl}_3\text{F}^-$  не образуется. Все эти данные дают основание считать, что аддукты  $\text{NF}_2\text{H}\cdot\text{BF}_3$  и  $\text{NF}_2\text{H}\cdot\text{BCl}_3$  образуются за счет связи  $\text{B—N}$ .

По мнению Крайга, уменьшение электронной плотности атомов азота за счет образования связи  $\text{B—N}$  приводит к увеличению частоты связи  $\text{N—F}$  и к упрочнению этой связи (ибо в свою очередь уменьшает электронную плотность на атомах фтора), а также к ослаблению связи  $\text{N—H}$ . Последнее может происходить в аддукте  $\text{NF}_2\text{H}\cdot\text{BCl}_3$  также за счет возникновения водородной связи типа



Второй тип аддуктов дифторамина обнаружили Уорд, Райт и Крайг [238]. Исследуя электрохимию растворов дифторамина, авторы заметили, что потенциал восстановления дифторамина зависит от растворителя. Это дало основание предполагать, что дифторамин образует аддукты с растворителем. Уорд и др. исследовали взаимодействие дифторамина с растворителями, используя методику, примененную Крайгом.

Дифторамин растворяется в воде, обнаруживая при температурах ниже  $-23^{\circ}\text{C}$  признаки образования аддукта.

С метиловым спиртом образуется аддукт, обратимо диссоциирующий на исходные реагенты, для которого в интервале  $48-0^{\circ}\text{C}$

$$\lg K_P = -\frac{4143,2}{T} + 23,22; \quad \Delta H = 8,24 \text{ ккал/моль}$$

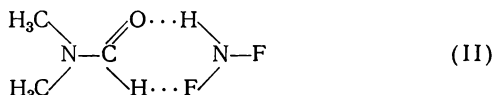
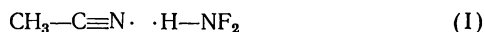
Обратимо диссоциирующий аддукт возникает между дифторамином и ацетонитрилом, для которого в интервале от  $-57$  до  $-1^{\circ}\text{C}$

$$\ln K_P = -\frac{6538,2}{T} + 31,461; \quad \Delta H = 13,01 \text{ ккал/моль}$$

Прочные аддукты дифторамин образует с диметилсульфоксидом  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , а также с диметилформамидом  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}=\text{O}$ . Давление паров над эквимольными

|  
**Н**

смесями дифторамина и этих растворителей мало и при  $0^{\circ}\text{C}$  составляет  $5,0 \text{ мм рт. ст.}$  для обоих растворителей. Уорд и др. исследовали также ИК-спектры этих аддуктов при  $-196^{\circ}\text{C}$ , не обнаружив каких-либо новых частот, они фиксировали уменьшение частот связей  $\text{N}-\text{H}$  и  $\text{N}-\text{F}$  дифторамина. На этом основании они заключили, что аддукты образуются как за счет водородных связей атома  $\text{H}$  дифторамина (например, структура I), так и за счет связей атомов фтора (структура II):



Лоутон и Вебер [239] получили и исследовали аддукты дифторамина с диметиловым и диэтиловым эфиром и окисью этилена. Аддукты полностью диссоциировали при комнатной температуре, однако были стабильны при температуре ниже  $-34$ ,  $+19,9$  и  $-11,2^{\circ}\text{C}$  соответственно.

Лоутон и Вебер доказали, что соотношение  $[\text{NF}_2\text{H}] : [\text{X}]$  в этих аддуктах равно  $1 : 1$ .

Можно построить качественный ряд, в котором стабильность аддукта уменьшается слева направо:  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO} > (\text{CH}_3)_2\text{SO} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} > (\text{CH}_3)_2\text{O} > \text{C}_2\text{H}_4\text{O} > > \text{CH}_3\text{CN} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{H}_2\text{O}$ .

При всей приближенности исследований Уорда и Лоутона, к количественной стороне которых следует относиться весьма осторожно, эти данные показывают способность дифторамина к ассоциации с веществами, которые обычно используют в качестве растворителей, и, следовательно, говорят об исключительно большой роли растворителя в химических превращениях дифторамина.

По-видимому, растворимость дифторамина в ряде растворителей связана с образованием аддуктов (ассоциатов). Имются сведения о растворимости в воде, серной кислоте, сернистом ангидриде, эфирах (диметиловом, диэтиловом, метилэтиловом, диизопропиловом, дибутиловом), метилале, диметоксиэтаноле, окиси этилена, тетрагидрофуране, тетрагидропирани, анизоле.

Растворимость дифторамина в воде при 20 °C составляет 15% (объемных); раствор нестабилен, так как дифторамин медленно гидролизует. Растворимость дифторамина в эфирах весьма велика. В диметиловом и диэтиловом эфирах и окиси этилена растворяется 10 вес. ч.  $\text{NF}_2\text{H}$  на 1 вес. ч. растворителя [5, 19], в метилале — 5,8 вес. ч., в диметоксиэтаноле — 5,2 вес. ч. Однако температура, к которой относятся эти цифры, не приведена. Хорошо растворяется дифторамин в спиртах — метиловом и этиловом [20], а также в ацетонитриле и диметилсульфоксиде  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ .

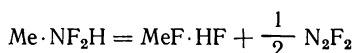
Лоутон, Пилипович и Вильсон [240] обнаружили, что дифторамин образует комплексы с фторидами щелочных металлов — калия, рубидия и цезия. Комплексы обратимо диссоциируют при низких температурах. Для аддукта с  $\text{KF}$  в области от 82 до  $-47^\circ\text{C}$

$$\lg K_p = \frac{1467}{T} + 7,784; \quad \Delta H = 6,7 \text{ ккал/моль}$$

Для аддукта с  $\text{RbF}$

$$\lg K_p = -\frac{2166}{T} + 10,338; \quad \Delta H = 9,9 \text{ ккал/моль}$$

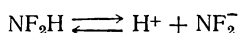
При комнатной температуре аддукты с щелочными металлами (Me) разлагаются с образованием дифтордиазина:



По аналогии с работой [237] можно ожидать, что аддукт  $\text{MeF} \cdot \text{NF}_2\text{H}$  образован за счет связей  $\text{F}^- \cdot \text{H}$  и  $\text{Me}^+ \cdot \text{F}$ . Структуру аддуктов исследовали Дабб, Греноуч и Куртис [136], которые сконденсировали дифторамин при  $-196^\circ\text{C}$  непосредственно на окошки кюветы ИК-спектрографа, сделанные из фторидов щелочных металлов. Снижение частот валентных колебаний  $\text{N}-\text{H}$  и  $\text{N}-\text{F}$  в ИК-спектре аддукта авторы объяснили образованием новых связей за счет атомов водорода, хотя, по-видимому, нельзя не учитывать и связи  $\text{Me} \cdot \text{F}$ . По мнению Дабба и др., наряду с аддуктом за счет связей  $\text{H} \cdot \text{F}$  или  $\text{Me} \cdot \text{F}$  возможно также образование ионного соединения  $\text{Me}^+ \text{HF} \cdot \text{NF}_2^-$ . Последнее наиболее вероятно в случае аддукта с  $\text{CsF}$ . Аддукт  $\text{CsF} \cdot \text{NF}_2\text{H}$  исследовался методом низкотемпературной спектроскопии для решения вопроса о существовании иона  $\text{NF}_2^-$ .

#### 4.4.2. О кислотных свойствах дифторамина и ионе $\text{HF}_2^-$

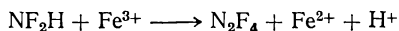
Вопрос о кислотной диссоциации дифторамина



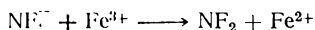
очень важен. Доказательство существования такой диссоциации дало бы основание искать гетеролитические реакции дифторамина. Сведения о существовании иона  $\text{NF}_2^-$ , в свою очередь сделали бы целесообразным синтез солей дифторамина — дифторамидов. Вопрос о дифторамид-анионе неоднократно обсуждался в литературе. Лоутон [240] установил, что аддукты дифторамина с фтористым цезием отличаются по свойствам от аддуктов со фторидами калия и рубидия и являются взрывчатыми. Можно было ожидать, что они имеют ионную структуру, например структуру, содержащую дифторамид-ион.

Лоутон [240], а затем и Дабб [136] показали, что при конденсации жидкого дифторамина на фторид цезия при  $-95^{\circ}\text{C}$  и последующей откачке дифторамина образуется аддукт  $\text{CsF} \cdot \text{NF}_2\text{H}$ , который всегда взрывает при нагревании до  $0^{\circ}\text{C}$ . Исследуя ИК-спектр этого аддукта, Дабб фиксирует новую частоту  $720\text{ см}^{-1}$  и изменение полос в области колебаний связи  $\text{H}-\text{F}$ . По мнению Дабба и др. [136], это указывает на то, что аддукт  $\text{CsF} \cdot \text{NF}_2\text{H}$  может иметь структуру  $\text{Cs}^+ \cdot \text{HF} \cdot \text{NF}_2^-$ . Однако доводов в пользу структуры  $\text{Cs}^+ \cdot \text{HF} \cdot \text{NF}_2^-$  явно недостаточно.

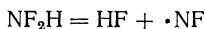
Мартин [241] определенно утверждает, что в растворах дифторамина существуют ионы  $\text{NF}_2^-$ . Он приводит в пользу этого следующие факты: 1) увеличение кислотности буферных водных растворов дифторамина во времени и образование  $\text{N}_2\text{F}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ ; 2) зависимость потенциала восстановления дифторамина от  $\text{pH}$  раствора. Последнее по мнению Мартина вызвано восстановлением молекулы  $\text{NF}_2\text{H}$  и иона  $\text{NF}_2^-$ ; 3) окисление водных растворов дифторамина, например, в реакции:



которую Мартин понимает как окисление дифторамид-иона:



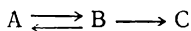
Однако факты, приводимые Мартиным для доказательства существования дифторамид-аниона, могут иметь и иное объяснение; например, первое положение можно объяснить дегидрофторированием дифторамина



Рассматривая электрохимическое окисление дифторамина



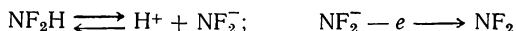
Уорд и Райт [242] показывают, что экспериментальные данные соответствуют последовательности реакций:



Из этой схемы выводится кинетическое уравнение. Такая последовательность реакций, по мнению Уорда,



может означать диссоциацию дифторамина и окисление дифторамид-иона:



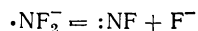
Однако можно дать и другое объяснение принятой последовательности реакций, например, через окисление молекулы дифторамина. Поэтому вряд ли логические доводы Мартина и допущения Уорда следует принимать за серьезные доказательства образования иона  $\text{NF}_2^-$ , как это сделано в обзоре [243].

Крайт и Уорд [244], изучая кинетику гидролиза дифторамина, фактически сделали попытку определить, имеет ли место кислотная диссоциация дифторамина. Понятно, что диссоциация дифторамина должна зависеть от концентрации гидроксил-иона. Крайт и Уорд пришли к выводу, что взаимосвязь между диссоциацией дифторамина и влиянием  $\text{OH}^-$ -иона на скорость гидролиза отсутствует. Это обстоятельство серьезно подрывает концепцию кислотной диссоциации дифторамина. Поэтому Крайт и Уорд не пользуются этой концепцией для объяснения гидролиза, а говорят о гидролитической деструкции дифторамина как молекулы.

Предпринимались также попытки синтеза ионных дифторамидов металлов. Лоутон [239] безуспешно пытался выделить дифторамид серебра или меди, действуя на раствор дифторамина нитратом серебра и нитратом двухвалентной меди.

Таким образом, однозначные доводы в пользу дифторамид-аниона отсутствуют.

Вообще более правильно рассматривать вопрос не о принципиальном существовании дифторамид-иона, а о его стабильности. Существование иона  $\text{NF}_2^-$ , изоэлектронного с молекулой  $\text{OF}_2$  и ионом  $\text{ClO}_2^-$ , в принципе возможно, однако ион  $\text{NF}_2^-$  будет нестабильным из-за элиминирования аниона фтора:



Поэтому вряд ли равновесная кислотная диссоциация дифторамина возможна, ибо растворы дифторамина в ионизирующих растворителях стабильны. Маловероятно существование ионных дифтораминов, хотя

при низких температурах в виде нестабильных соединений они возможны.

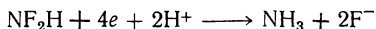
По-видимому, дифторамина не должен вступать в гетеролитические реакции, основанные на кислотной диссоциации, хотя поляризация связи  $N^{\delta-}-H^{\delta+}$  в активированных комплексах, усиливающая нуклеофильный характер группы  $NF_2$  в дифторамине, вполне возможна и, вероятно, именно поляризация определяет поведение дифторамина как нуклеофильного реагента.

В объяснении восстановительных свойств дифторамина гипотеза о ионе  $NF_2^-$  удобна только тем, что она позволяет перейти в привычную область окислительно-восстановительных реакций. Однако такая гипотеза не оправданна и вряд ли ею следует пользоваться.

#### 4.4.3. Реакции дифторамина

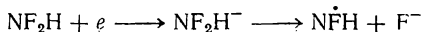
В реакциях дифторамина проявляются его окислительные и восстановительные функции, способность к образованию аддуктов с реагентом и растворителем и свойства, обусловленные полярностью связи  $N-H$ .

Реакции, в которых дифторамин ведет себя как окислитель, изучены в электрохимическом и химическом аспекте. Электрохимическое восстановление дифторамина изучали Уорд, Райт и Крайг [238] в протонных ( $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ) и апротонных [ $CH_3CN$ ,  $(CH_3)_2SO$ ] растворителях. Реакция представляет собой четырехэлектронное восстановление дифторамина до аммиака:

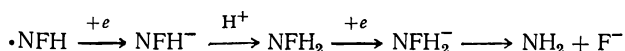


В зависимости от растворителя и добавленных к нему веществ потенциал восстановления меняется от  $-1,23$  до  $+1,64$  в относительно стандартного каломельного электрода.

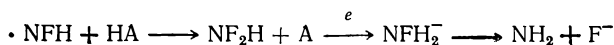
Уорд и др. [238] предложили механизм восстановления дифторамина. Они считают, что первая стадия состоит в присоединении электрона к молекуле дифторамина с последующей, возможно мгновенной, потерей  $F^-$ :



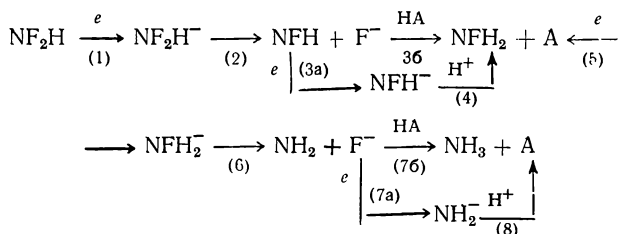
В зависимости от растворителя радикал NFH может последовательно присоединять электрон, протон, затем электрон и элиминировать фтор-ион



либо сначала присоединять атом водорода, потом восстанавливаться и элиминировать фтор-ион

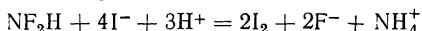


В целом механизм восстановления дифторамина по Уорду (без побочных реакций) можно представить следующим образом:



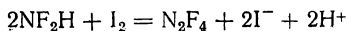
В протонных растворителях преобладает путь 1, 2, 3а, 4, 5, 6, 7а, 8, в апротонных — 1, 2, 3б, 5, 6, 7б.

При взаимодействии с восстановителями дифторамин выступает как энергичный окислитель. Дифторамин реагирует с иодистым калием в соответствии со стехиометрическим уравнением:

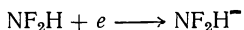


Предложенный механизм электрохимического восстановления дифторамина можно распространить и на реакции окисления дифторамином. Так, последовательность стадий 1, 2, 3а, 4, 5, 6, 7а, 8 можно рассматривать как механизм реакции между дифторамином и ионом иода в кислой среде; в этом случае роль донора электрона играет ион иода.

Реакция дифторамина с иодистым калием применяется в качестве аналитической. Однако в некоторых случаях эта реакция усложняется в результате окисления дифторамина иодом [121]:

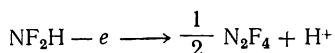


В соответствии с механизмом электрохимического восстановления дифторамина, окисление дифторамином в растворах представляет собой молекулярный процесс по типу

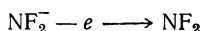


Окислительное действие связано с наличием активных атомов фтора в молекуле.

В контакте с окислителями дифторамин может выступать и как восстановитель. Электрохимическое окисление дифторамина осуществили Уорд и Райт [242]. Процесс представляет собой одноэлектронную реакцию

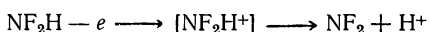


Как сказано выше, авторы объясняют эту реакцию с точки зрения диссоциации дифторамина и окисления дифторамид-иона:



Однако если исходить из более поздней работы Уорда, Райта и Крайга [238], в которой постулируется высокая нестабильность иона  $\text{NF}_2\text{H}^-$ , то ион  $\text{NF}_2^-$  должен быть еще более нестабильным из-за элиминирования фтор-иона.

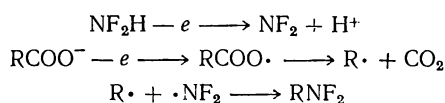
По аналогии с восстановлением дифторамина, представляющим собой молекулярный процесс, можно допустить, что окисляется молекула дифторамина, а не дифторамид-анион:



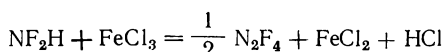
Восстановительное действие дифторамина вызвано наличием в нем атома водорода, связанного с азотом, и для объяснения его нет необходимости привлекать гипотезу о гетеролитической диссоциации. Действие таких восстановителей, как гидриды металлов и бора, гидразин, аммиак, отнюдь не объясняется гипотезой о гетеролитической диссоциации с образованием гидрид-иона; восстановителем оказывается либо ковалентно связанный водород, либо атом водорода, обладающий недостатком или избытком (у гидридов щелочных металлов) электронов. Поэтому взаимодействие дифторамина с окислителями можно объяснить по аналогии

с поведением гидридов, исходя из действия атома водорода, связанного с азотом, и не прибегая к предположению о предварительной гетеролитической диссоциации дифторамина.

Электрохимическое восстановление дифторамина Уорд и Райт удачно применили для синтетических целей. Поскольку продуктом восстановления является радикал  $\cdot\text{NF}_2$ , то, следовательно, его можно ввести в реакции дифтораминирования. При электролитическом восстановлении дифторамина в уксусной и пропионовой кислотах Уорд и Райт получили алкильные радикалы наряду с дифторамино-радикалами; в результате рекомбинации радикалов синтезировались метил- и этилдифторамины:



Дифторамин можно также окислить в тетрафторгидразин, действуя на его раствор такими окислителями, как  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ :



При действии кислородсодержащих окислителей образуется двуокись азота (вероятно, в результате окисления тетрафторгидразина).

Некоторые авторы представляют окисление дифторамина как окислительно-восстановительную реакцию с участием дифторамид-аниона. Как понятно из предыдущего, подобная трактовка необоснованна.

Дифторамин способен превращаться в хлордифторамин при действии хлорирующих реагентов. С хлором дифторамин реагирует при комнатной температуре в присутствии фторидов калия и рубидия; одним из продуктов реакции является хлордифторамин [245]. Представляет интерес тот факт, что в присутствии хлора не образуется дифтордиазин. По-видимому, фторид калия, ослабляя связь  $\text{N}-\text{H}$ , делает ее более реакционноспособной. По данным Лоутона [239], дифторамин, растворимый в диэтиловом эфире, не реагирует с фосгеном  $\text{COCl}_2$ . Реакция медленно идет лишь при

105 °C в газовой фазе, при этом дифтора́мин хлорируется до хлордифторамина. Для ускорения процесса Лоутон поднимает температуру реакции до 200 °C, при которой продукт реакции — хлордифтора́мин — разлагается.

В патенте Лоутона [246] описаны также реакции дифторамина с хлористым водородом, приводящие к синтезу хлордифторамина.

Реакция



протекает медленно при комнатной температуре и проводится либо в газовой фазе, либо в водных растворах дифторамина. По-видимому, это многостадийный процесс, включающий фторирование дифтора́мином хлористого водорода, в результате чего образуется хлор (в воде — гипохлорит-ион), хлорирующий дифтора́мин до хлордифторамина. Как видно, в реакции сочетаются окислительные и восстановительные функции дифторамина. Вместо хлористого водорода можно применять хлорноватистую кислоту или ее соли.

Пилипович и Шак [247] исследовали реакции дифторамина с фторидами хлора —  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$  и  $\text{ClF}_5$ .

Реакция с монофтористым хлором протекает быстро и количественно при  $-78^\circ\text{C}$  по уравнению

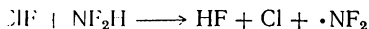


Трехфтористый хлор при  $-78^\circ\text{C}$  также быстро реагирует с дифтора́мином. На основании соотношений взятых реагентов и продуктов реакции Пилипович и Шак рекомендуют для процесса стехиометрическое уравнение



Реакция с пентафторидом хлора также приводит к образованию  $\text{NF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{N}_2\text{F}_4$  и  $\text{HF}$ , однако количественные соотношения между компонентами реакции не соответствуют стехиометрическому уравнению.

Реакция с монофтористым хлором имеет, вероятно, простой молекулярный механизм, соответствующий стехиометрическому уравнению. По-видимому, маловероятно протекание реакции как радикальной:



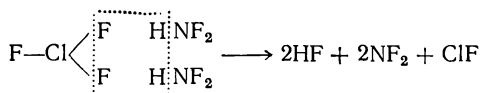
ибо в таком случае должны были бы образоваться  $N_2F_4$  и  $Cl_2$ , которые в продуктах реакции не обнаружены.

Для реакции с трехфтористым хлором также более вероятен молекулярный двухстадийный механизм:

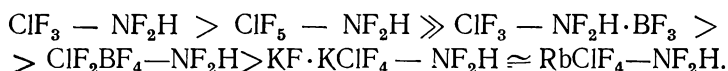


Реакция (a) кажется неожиданной, поскольку дифторамина может фторироваться до трифторида азота.

Возможно, что реакция (a) специфична для жидкой фазы (процесс ведется при  $-78^\circ C$ ) и протекает как тримолекулярная



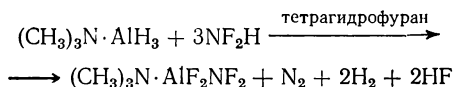
Авторы [247] провели также реакции между солями фторидов хлора и аддуктами дифторамина. Было установлено, что продуктом реакции по-прежнему оставался хлордифторамина, однако скорость реакции резко уменьшалась. Так, в системе  $BF_3 - NF_2H - ClF_3$  при  $-78^\circ C$  хлордифторамина образовывался лишь через 4 дня. По скорости увеличения давления (при  $-78^\circ C$ ) установлен следующий качественный ряд реакционной способности систем:



Из этих данных можно предположить, что восстановительная активность дифторамина уменьшается при связывании его в аддукты типа  $HF_2N \cdot BF_3$ .

При взаимодействии дифторамина с треххлористым бором [9] образуется ряд продуктов, среди которых обнаружены  $NF_2Cl$ ,  $BF_3$ ,  $HCl$ , а также неидентифицированные твердые вещества, содержащие B, N, F и Cl. По-видимому, происходит сложный многостадийный процесс, в котором хлорирование дифторамина составляет лишь одну из стадий. Реакция начинается с образования при низких температурах ( $-78^\circ C$ ) аддукта  $NF_2H \cdot BCl_3$ , который при повышении температуры превращается в целый ряд веществ.

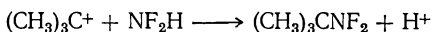
Действие дифторамина на комплекс гидрида алюминия с триметиламином (триметиламиналан) передается по данным [248] стехиометрическим уравнением



Соединение  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{AlF}_2\text{NF}_2$  может представлять интерес как один из первых представителей класса дифторамидов алюминия. Однако идентификация твердого продукта реакции сделана лишь на основании элементарного анализа и ИК-спектра; индивидуальность вещества не доказана. В ИК-спектре имеются частоты 975; 926—950; 865  $\text{см}^{-1}$ , которые авторы относят к связи  $\text{N}-\text{F}$ . По-видимому, первоначальная стадия реакции заключается в образовании аддукта дифторамина и алана за счет связей  $\text{Al}-\text{N}$ . Авторы [248] отмечают, что дифторамин не реагирует с литийборгидридом, и объясняют это невозможностью электронно-насыщенного боргидрид-иона образовать аддукт с дифторамином.

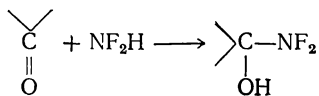
Реакции дифторамина с органическими веществами охватывают большой круг объектов — альдегиды, кетоны, спирты, олефины и др.

Грахам и Фриман [249] первыми сообщили в короткой заметке о методе дифтораминарования органических веществ дифторамином. Они обнаружили реакцию между ионами карбония и дифторамином, заключающуюся в дифтораминаровании соединений карбония



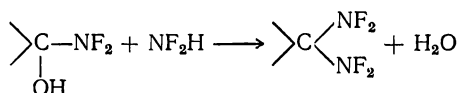
Присоединение дифторамина к карбониевым катионам представляет собой весьма общую реакцию. Реакция исследована применительно к многочисленным объектам.

Дифторамин присоединяется по карбонильной связи альдегидов и кетонов [153]:



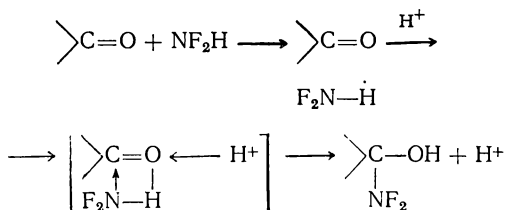


В кислой среде спирты, в том числе и  $\alpha$ -дифтораминакарбинолы, замещают группу OH на  $\text{NF}_2$ :



Таким путем синтезируют гем-бис-дифтораминапроизводные [251, 252]. Необходимость кислой среды четко показана во всех работах. Обе реакции следует рассматривать как кислотно-каталитические. В эксперименте Фокина и Косырева [253] реакция между ацетоном и дифторамином не протекает в отсутствие кислоты. Поскольку дифторамина всегда может разлагаться с выделением HF, то для связывания фтористого водорода в реактор вводили смесь NaF и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Внесение в реактор небольших количеств  $\text{H}_2\text{SO}_4$  немедленно вызывало реакцию.

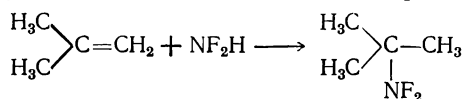
Кинетика реакции дифторамина с ацетоном изучалась путем измерения сигналов водорода в дифтораминах и спирте в спектре ЭПР [253]. Реакция характеризуется индукционным периодом. Энергия активации, равная 18 ккал/моль, была найдена по температурной зависимости скорости реакции. Для механизма реакции принимается следующая схема:



По мнению Фокина и Косырева, начальной стадией процесса является образование аддукта с связью O—H между альдегидом (или ацетоном) и дифторамином.

Американские химики, специально не изучавшие механизм реакций присоединения дифторамина к карбонильным связям, во всех работах особое внимание уделяют образованию карбониевого катиона при каталитическом действии кислоты.

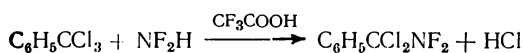
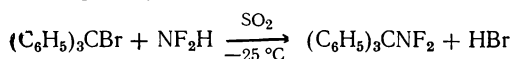
Дифтора́мин присоеди́няется к олефи́нам:



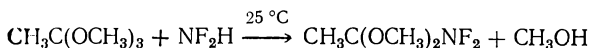
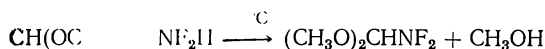
Так же как и реакцию присоединения к карбонильной связи, реакцию с олефинами проводят в растворах ионизирующих растворителей —  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или в смеси  $\text{BF}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Механизм реакции отличается от механизма присоединения тетрафторгидразина и хлордифторамина к олефинам. Тот факт, что реакция протекает в среде ионизирующих растворителей, а также направление присоединения дифторамина к олефинам означают, что реакция имеет механизм нуклеофильного присоединения.

Дифтора́мин реагирует с полярными хлор- и бром-органическими соединениями, замещая галоген на дифтораминогруппу:

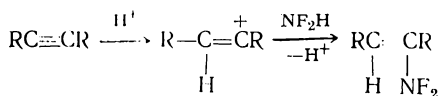


Легко протекают реакции эфиров:



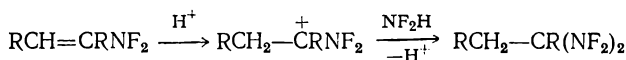
Две последние реакции проведены в отсутствие растворителя; выходы продуктов реакции высокие — для эфиров и спиртов 100%-ные, для олефинов — 50—60%.

В реакциях с производными ацетилена, также протекающих в кислой среде, в начальной стадии образуются продукты присоединения дифторамина [254]:

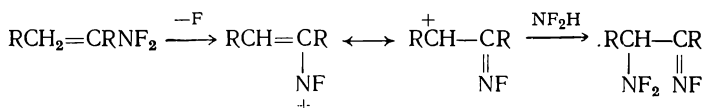


Эти вещества подвергаются дальнейшим превращениям. Они реагируют либо по механизму протонирова-

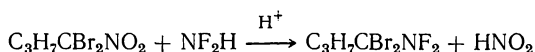
ния неопредельной связи и последующего дифтораминирования карбониевого катиона:



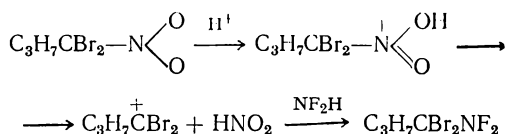
либо с элиминированием фтор-иона:



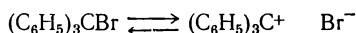
При взаимодействии дифторамина с полигалогенонитроалканами происходит замещение нитрогруппы на дифтораминную [255], например:



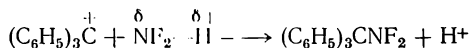
Реакция понимается как протонирование нитрогруппы и дифтораминирование образующегося карбониевого катиона:



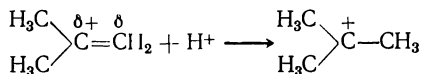
Грахам и Фреeman [249] считают, что все перечисленные реакции, несмотря на их различия, имеют общность в механизме — все они представляют собой реакцию ионов карбония с дифторамином. Например, трифенилбромметан может быть ионизирован в растворе  $\text{SO}_2$ :



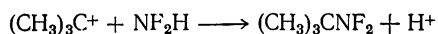
с образованием карбоний-катиона, который будет взаимодействовать с дифторамином:



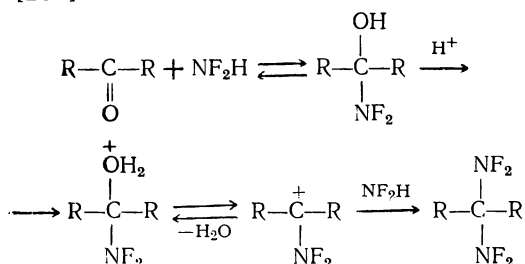
Полярные олефины в сильных кислотах могут образовывать карбониевые соединения:



реагирующие затем с молекулой дифторамина:



Реакции с карбонильной группой и спиртами передаются [254] схемой

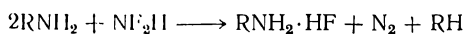


Характерно, что хотя реакция дифторамина с карбониевыми катионами носит ионный характер, авторы работ [249—252] не пользуются концепцией кислотной диссоциации дифторамина и иона  $\text{NF}_2^+$

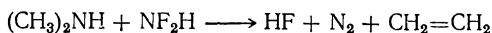
В реакции проявляются нуклеофильные свойства дифторамина, обусловленные его поляризацией  $\text{NF}_2^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$ . Поскольку дифторамин, по-видимому, является слабым нуклеофильным агентом, дифтораминирование зависит от карбониевого катиона. При малой стабильности и малой концентрации карбониевого катиона реакция может практически не иметь места; при большой химической активности катиона может преобладать его взаимодействие с растворителем или исходным органическим реагентом.

В целом, учитывая, что образование карбониевых катионов свойственно многим органическим соединениям, реакцию дифтораминирования можно рассматривать как один из наиболее общих путей органического синтеза.

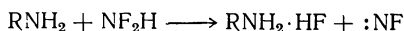
Все перечисленные органические реакции проводятся в сильно кислой среде. При взаимодействии с основаниями дифторамин дегидрофторируется. На этом основана его способность дезаминировать ароматические и алифатические амины [256, 257] и имины [258]. Реакция с первичными аминами приводит к образованию алканов



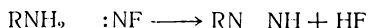
Вторичные амины дезаминируются до олефинов, например:



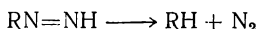
Бумгарднер и др. [256] предлагают следующий механизм реакции:



Фторазен окисляет амин:



Диазин  $\text{RN}=\text{NH}$ , элиминируя азот, превращается в алкан:



Стереохимия реакции дезаминирования рассмотрена в работе [259].

Таким образом, дифторамина представляет собой ценнейший дифтораминарующий агент, реагирующий по механизму нуклеофильной атаки. В отличие от тетрафторгидразина и хлордифторамина, дифтораминарующее действие которых основано преимущественно на радикальных реакциях присоединения, дифтораминарование дифтораминамином может протекать не только как нуклеофильное присоединение, но и как нуклеофильное замещение.

Поэтому дифторамина как дифтораминарующий реагент дополняет тетрафторгидразин и хлордифторамина и дает возможность синтезировать такие дифтораминопроизводные, которые не могут быть получены с помощью других дифтораминарующих реагентов.

#### 4.5. ХЛОРДИФТОРАМИН

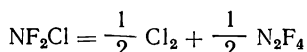
Экспериментальный материал о реакциях хлордифторамина значительно беднее, чем о реакциях тетрафторгидразина или дифторамина.

В основе реакций хлордифторамина лежит его способность к гомолитической диссоциации по наиболее слабой связи  $\text{N}-\text{Cl}$  ( $E_{\text{N}-\text{Cl}}=34,9$  ккал/моль,  $E_{\text{N}-\text{F}}=70$  ккал/моль). Способность к гомолизу обусловлена физическими свойствами хлордифторамина. Отсутствие сведений о дипольном моменте не дает возможно-

сти строго оценить полярность связи N—Cl, однако качественные выводы сделать можно. Хлордифторамин; вероятно, в жидком виде не ассоциирован. Об этом можно судить, в частности, по константе Трутона (21,0), которая совпадает с теоретической величиной константы, характерной для недиссоциированных веществ. Отсутствие ассоциации в жидком состоянии указывает на ковалентный характер связи N—Cl. Поэтому для хлордифторамина наиболее характерной должна быть гомолитическая диссоциация связи N—Cl, а гетеролитическая диссоциация возможна лишь в особых случаях. В отличие от N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, для которого гомолитическая диссоциация представляет собой равновесный процесс, диссоциация хлордифторамина по связи N—Cl имеет место, как правило, лишь при взаимодействии NF<sub>2</sub>Cl с каким-либо веществом.

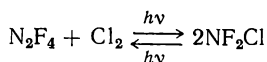
Поэтому в реакциях хлордифторамина следует различить два момента: 1) хлорирование и 2) реакцию радикалов NF<sub>2</sub>.

Термодинамические расчеты реакции



показали, что реакция должна быть полностью смещена вправо, в сторону продуктов разложения, поэтому равновесие  $\text{NF}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NF}_2 + \text{Cl}$ , формально аналогичное гомолитическому разложению тетрафторгидразина  $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\text{NF}_2$ , термодинамически невозможно.

Фотохимическую реакцию образования и разложения хлордифторамина



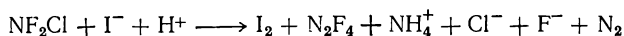
аналогичную рассмотренной в разд. 6.1 термической реакции, исследовал Петри [260]. Он получил хлордифторамин, облучая ультрафиолетовым светом смесь тетрафторгидразина и хлора. Этот факт, в сочетании с замеченным им фотораспадом хлордифторамина, дал Петри основание рассматривать систему  $\text{N}_2\text{F}_4 - \text{Cl}_2 - \text{NF}_2\text{Cl}$  как равновесную. Приведенная зависимость

$$\lg K \dots = -\frac{2640}{T} + 5,77$$

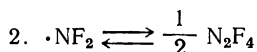
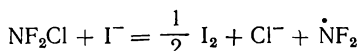
дает для реакции  $\Delta H = \sim 12$  ккал/моль. По расчетам (см. разд. 4.1),  $\Delta H_{298}^\circ = 10$  ккал/моль и  $\Delta G_{298}^\circ = 7,16$  ккал/моль; при комнатных температурах равновесие полностью смещено в сторону образования  $N_2F_4$  и  $Cl_2$ . Здесь нет противоречия между термодинамическими расчетами и экспериментальными данными, поскольку при фотохимических реакциях могут реализовываться термодинамически неравновесные состояния, в результате чего термодинамически запрещенные процессы могут протекать с малыми выходами продуктов. Однако нельзя измерять константу равновесия термодинамически неравновесного процесса; эта величина не имеет физического смысла, а ее абсолютное значение будет зависеть от условий опыта — например, от интенсивности света.

В эксперименте Петри представляет интерес реакция фотораспада хлордифторамина. При облучении хлордифторамина УФ-светом он распадается на  $N_2F_4$  и  $Cl_2$ , причем реакция ускоряется в присутствии хлора.

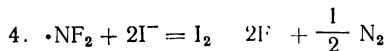
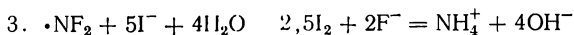
Реакция хлордифторамина с водным раствором иодистого калия [261] представляет собой многостадийный процесс, передаваемый суммарным стехиометрическим уравнением



Тетрафторгидразин  $N_2F_4$  образуется в результате реакций



Образовавшиеся в элементарной реакции 1 радикалы  $\cdot NF_2$  могут реагировать с иодид-ионом по двум параллельным реакциям, аналогичным реакциям  $N_2F_4$  [224]:



В табл. 19 представлены количества иода, рассчитанные по количествам образовавшихся ионов  $NH_4^+$

Таблица 19. Результаты исследования реакции хлордифторамина с водным раствором иодистого калия

рН	Продолжи- тельность опыта	Навеска NF <sub>2</sub> Cl, г·моль·10 <sup>-3</sup>	Состав раствора, г·атом·10 <sup>3</sup>		Превращение NF <sub>2</sub> Cl (в %) по				Превращение NF <sub>2</sub> (в %) по реакциям		Количество выделившегося I <sub>2</sub>			
			F—	Cl—	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl—	F—	NF <sub>2</sub>	3	экспери- мент	расчет			
0	5 мин	2,09	2,28	0,368	2,09	0,08	100	8,80	3,80	81,2	3,83	4,98	0,290	0,303
			3,73	0,930	3,	0,22	100	14,85	7,00	85,4	7,00	7,80	0,474	0,488
	24 ч	30	4,52	1,450	3,30	0,28	100	22,00	8,50	77,8	8,5	13,7	0,574	0,568
			2,56	1,250	1,50	0,40	100	41,60	26,70	58,6	26,70	14,70	0,324	0,297
1,3	5 мин	,95	4,60	0,774	1,88	0,42	100	20,60	21,8	78,2	21,80	0,00	0,585	0,506
			5,18	1,230	1,95	0,56	100	31,50	28,6	68,4	28,60	3,00	0,658	0,616
	30 мин	,96	5,50	1,330	1,96	0,64	100	34,10	32,7	66,1	32,70	1,20	0,700	0,676
			6,57	1,880	1,95	0,80	100	48,40	41,0	51,8	41,00	7,20	0,835	0,778
	24 ч	2,30	8,78	3,810	2,30	1,00	100	82,80	43,5	17,1	43,50	39,40	1,113	1,156

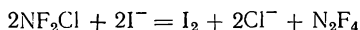


F<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> Как видно, расчетные и экспериментальные величины близки; это говорит о том, что реакции 1—4 действительно имеют место.

Из данных табл. 19 следует, что превращение NF<sub>2</sub>Cl по хлору равно 100% и не зависит от времени и условий. Даже при минимальном времени контакта (5 мин) хлор полностью переходит в раствор. Достаточно кратковременного контакта NF<sub>2</sub>Cl с иодистым калием, чтобы раствор окрасился в цвет выделившегося иода. При проведении реакции NF<sub>2</sub>Cl с твердым KI в кювете спектрографа N<sub>2</sub>F<sub>4</sub> обнаруживается одновременно с впуском в кювету NF<sub>2</sub>Cl. Все это говорит о большой скорости реакции 1 при комнатной температуре.

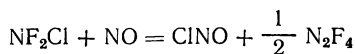
В табл. 19 приведен процент превращения NF<sub>2</sub>Cl в реакциях 2, 3 и 4, рассчитанный по количеству ионов F<sup>-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Как видно, реакции 3 и 4 являются медленными; скорость этих реакций в сильной степени зависит от pH среды. В нейтральной среде скорости соизмеримы, при pH 1,3 скорость реакции 3 преобладает над скоростью реакции 4.

Существенно меньшая скорость реакций 3 и 4 по сравнению с реакциями 1 и 2 дает возможность так подобрать условия опыта (путем варьирования времени контакта и pH среды), что реакции 3 и 4 можно исключить из процесса. Например, при определении энтальпии образования хлордифторамина (см. гл. 3) процесс практически свелся к уравнению

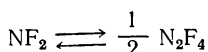
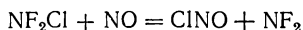


Таким образом, реакция NF<sub>2</sub>Cl с иодистым калием выявляет исключительное положение хлора в молекуле и характеризует NF<sub>2</sub>Cl прежде всего как хлорирующий реагент и как источник радикалов ·NF<sub>2</sub>.

Реакция хлордифторамина с окисью азота [261] протекает весьма энергично при низких температурах: при конденсации NF<sub>2</sub>Cl в емкость с NO, охлажденную до —196 °C, появляется ярко-оранжевая окраска, характерная для хлористого нитрозила. Процесс переделается стехиометрическим уравнением:

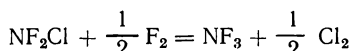


Реакция протекает быстро, выход  $\text{N}_2\text{F}_4$  100 %. В кварцевом реакторе образуется также  $\text{SiF}_4$ . Реакция иллюстрирует высокую хлорирующую активность и имеет, вероятно, простой молекулярный механизм:



Термодинамически реакция 4 равновесна при нормальных условиях;  $\Delta H_{298}^\circ = -13,23$  ккал/моль,  $\Delta G_{298}^\circ = -5,0$  ккал/моль и  $\Delta G_T^\circ \approx 27,6 T - 13\,230$  (в ккал/моль). Увеличение температуры приводит к сдвигу равновесия в сторону синтеза  $\text{NF}_2\text{Cl}$ . Термодинамически синтез  $\text{NF}_2\text{Cl}$  становится возможным при температурах выше  $300^\circ\text{C}$ , однако в этих условиях и  $\text{NF}_2\text{Cl}$ , и  $\text{N}_2\text{F}_4$  разлагаются, поэтому практическое осуществление синтеза  $\text{NF}_2\text{Cl}$  из  $\text{N}_2\text{F}_4$  и  $\text{ClNO}$  маловероятно.

Реакция хлордифторамина с фтором [261] приводит к образованию трифторида азота и хлора:



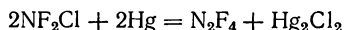
$\Delta H_{298}^\circ = -39,2$  ккал/моль и  $\Delta G_{298}^\circ = -35,7$  ккал/моль.

Скорость реакции сильно зависит от отношения поверхности сосуда к объему, от материала стенок реактора и от соотношения реагентов. Так, в сосуде из нержавеющей стали при стехиометрическом соотношении фтора и  $\text{NF}_2\text{Cl}$  превращение  $\text{NF}_2\text{Cl}$  в течение  $\sim 90$  ч при  $20^\circ\text{C}$  не превышало 5 %. При введении в реактор металлической насадки ( $S/V \approx 8$ ) скорость увеличивалась приблизительно вдвое. При  $30^\circ\text{C}$  и мольном соотношении  $[\text{F}_2] : [\text{NF}_2\text{Cl}] = 1,5$  превращение  $\text{NF}_2\text{Cl}$  достигает 50 % приблизительно за сутки.

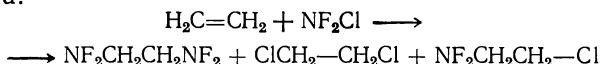
Гидрид лития взаимодействует с  $\text{NF}_2\text{Cl}$  с образованием  $\text{N}_2\text{F}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  [261]. Отсутствие в продуктах реакции хлористого лития и наличие хлора дает основание считать, что гидрид лития не реагирует непосредственно с  $\text{NF}_2\text{Cl}$ , а катализирует его разложение ( $2\text{NF}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{N}_2\text{F}_4 + \text{Cl}_2} \text{N}_2\text{F}_4 + \text{Cl}_2$ ) и реагирует затем с  $\text{N}_2\text{F}_4$  ( $\text{N}_2\text{F}_4 + 4\text{LiH} \rightarrow 4\text{LiF} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2$ ).

В органическом растворителе (диэтиловый эфир, гептан) скорость реакции возрастает.

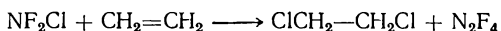
Хлордифторамина реагирует с аммиаком при 150 °С, образуя в качестве одного из продуктов хлористый аммоний [9, 260]. При контакте хлордифторамина с ртутью образуется тетрафторгидразин и каломель [9]:



Реакции хлордифторамина с органическими веществами описаны весьма неполно. Петри [260] исследовал взаимодействие хлордифторамина с олефинами. При контакте  $\text{NF}_2\text{Cl}$  с этиленом, пропиленом и бутиленом образуются вицинальные дифторамино- и хлорпроизводные и продукты присоединения хлордифторамина:

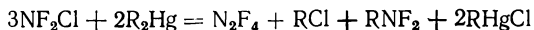


При облучении реакционной смеси УФ-светом синтезируются только продукты хлорирования:



Панкратов, Аханщикова и Беккер [261] показали на примере метилметакрилата, что хлордифторамина присоединяется к олефинам аналогично тетрафторгидразину. Реакция протекает быстро при комнатной температуре, сопровождается падением давления и приводит к образованию кристаллического вещества, представляющего собой продукт полимеризации метилметакрилата и присоединения хлордифторамина. Молекулярный вес полимера (590) и элементарный состав показывают, что вещество состоит из 5 звеньев метилметакрилата и содержит одну группу  $\text{NF}_2$  и один атом хлора. Наличие группы  $\text{NF}_2$  качественно подтверждено ИК-спектром раствора полимера в ацетоне. Продукт реакции взаимодействует с подкисленным раствором  $\text{KI}$  с выделением йода. Иницирующее действие  $\text{NF}_2\text{Cl}$  на полимеризацию метилметакрилата дает основание считать, что эта реакция, как и реакция присоединения  $\text{N}_2\text{F}_4$  к олефинам, является радикальной и протекает через стадии хлорирования атомом хлора, полимеризации и дифтораминации радикалом  $\cdot\text{NF}_2$ .

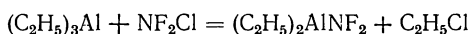
В работах [260, 262] сообщается о реакции хлордифторамина с ртутьорганическими соединениями:



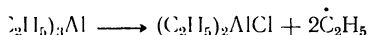
Реакция проведена для диметил-, диэтил- и ди-*n*-бутилртути; с дивинил- и дифенилртутью образуется только хлорорганическое соединение (и, вероятно, тетрафторгидразин). Относительная реакционная способность ртутиорганических соединений возрастает в ряду *n*-бутил > этил >> метил.

Радикальными реакциями, основанными на диссоциации связи N—Cl, химия хлордифторамина не исчерпывается. В отдельных случаях образование продуктов реакции можно объяснить лишь поляризацией связи N—Cl.

Панкратов и Аханщикова исследовали взаимодействие хлордифторамина и триэтилалюминия. Реакция протекает чрезвычайно энергично; поэтому ее проводили при 70 °C с разбавленным триэтилалюминием (7—10 %-ный раствор в гептане). В продуктах реакции обнаружены  $(C_2H_5)_2AlNF_2$ ,  $(C_2H_5)_2AlCl$ ,  $(C_2H_5)_2AlF$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $C_2H_6$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ . Исходя из этого, процесс можно передать стехиометрическим уравнением:



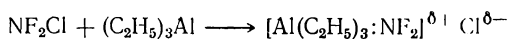
Образование остальных продуктов можно объяснить взаимодействием хлористого этила с триэтилалюминием



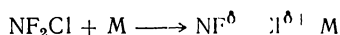
и превращениями алкильного радикала в среде растворителя гептана. Образование диэтилалюминийфторида и азота, вероятно, объясняется побочными реакциями диэтилалюминийдифторамида с исходным триэтилалюминием.

Диэтилалюминийдифторамид представляет собой высококипящую жидкость ( $t_{кип} = 95 \div 105$  °C при 1 мм рт. ст.), разлагающуюся при температуре кипения.

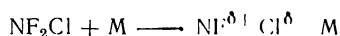
Реакция хлордифторамина с триэтилалюминием не укладывается в рамки представлений радикальных реакций  $NF_2Cl$ . Можно предположить, что реакция протекает через стадию образования комплекса  $NF_2Cl$  с  $(C_2H_5)_3Al$  за счет донорно-акцепторной связи  $Al-N$  и поляризации связи  $N-Cl$ :



Связь Al—N достаточно прочная, поэтому комплекс диспропорционирует с выделением RCl, а не RNF<sub>2</sub>. Эта трактовка предполагает, что под влиянием комплексообразующего электрофильного реагента M связь N—Cl поляризуется по типу



или



Химия хлордифтораминна изучена еще недостаточно. Высокая хлорирующая активность в сочетании с дифтораминамирующей способностью может сделать хлордифторамин одним из интереснейших синтетических реагентов.

#### 4.6. ДИФТОРДИАЗИНЫ

Дифтордiazин существует в виде двух геометрических изомеров — цис и транс; эти два вещества различаются своими физическими и химическими свойствами. Однако при синтезе дифтордiazина всегда получается смесь изомеров, и поэтому важнейший вопрос химии дифтордiazинов заключается в изучении взаимного превращения цис- и транс-изомеров.

##### 4.6.1. Взаимное превращение изомеров дифтордiazина

О превращении транс-изомера в цис-изомер впервые сообщил Кольбарн [16]. Эта реакция была исследована Панкратовым и Соколовым [119]. Исследование выполнялось в статических условиях в интервале температур 25—150 °C, отбираемые пробы анализировались хроматографически.

Экспериментальные данные представлены в табл. 20. Величины  $C_{\text{N}_2\text{F}_2}^{\text{цис}}$  и  $C_{\text{N}_2\text{F}_2}^{\text{транс}}$  дают суммарную концентрацию обоих изомеров (в %) в исходном газе и в продуктах реакции соответственно;  $C_{\text{отн}}$  — относительные концентрации изомеров, равные отношению концентрации данного изомера к суммарной концентрации изомеров.

Таблица 20. Результаты исследования изомеризации дифтордиазинов

№ опыта	Температура, °C	Содержание N <sub>2</sub> F <sub>2</sub> в исходном газе, вес. %				Продолжительность опыта	Разложение N <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , % вес. %	Содержание N <sub>2</sub> F <sub>2</sub> после опыта, вес.					
		C <sub>N<sub>2</sub>F<sub>2</sub></sub> <sup>о</sup>	C <sub>цис</sub> <sup>о</sup>	C <sub>транс</sub> <sup>о</sup>	C <sub>цис</sub> <sup>о</sup> / C <sub>транс</sub> <sup>о</sup>			C <sub>цис</sub> <sup>т</sup>	C <sub>транс</sub> <sup>т</sup>	C <sub>отн</sub>		C <sub>цис</sub> / C <sub>транс</sub> = K <sub>C</sub>	
										цис	транс		
	25	64,0	15,0	49,0	0,306	115 суток	0	64,0	56,6	7,4	88,5	11,5	7,7
2	25	64,0	15,0	49,0	0,306	115	0	64,0	58,7	5,3	91,8	9,2	11,2
3	25	64,0	15,0	49,0	0,306	115	0	64,0	58,1	5,9	90,8	9,2	9,9
4	50	69,0	18,0	51,0	0,351	13 ч	0	69,0	61,4	7,6	89,0	11,0	8,1
5	70	69,0	18,0	51,0	0,351	3,5 ч	0	69,0	63,3	5,7	91,7	8,3	11,0
6	70	69,0	18,0	51,0	0,351	62,2 суток	13,9	58,4	52,9	5,5	90,6	9,4	9,5
7	70	57,0	22,2	35,4	0,628	62,5	24,3	43,6	39,4	4,2	90,4	9,6	9,4
8	100	66,5	24,0	42,5	0,56	45 мин	16,5	55,5	49,5	6,0	89,2	10,8	8,3
						150	62,3	25,0	22,3	2,7	89,2	10,8	8,3
						210 »	72,7	18,2	16,8	1,4	92,3	7,7	12,0

10,0 (средн.)

8,3

8,3

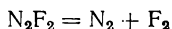
12,0

[illegible]

При термостатировании протекают два параллельных процесса: изомеризация



и разложение на элементы



При 25—50 °С разложение не имеет места, но заметно проявляется лишь при 100 °С, а при 200 °С дифтордиазины полностью разлагаются за 20 мин. При 25 °С медленно протекающее превращение транс-изомера в цис-изомер заканчивается установлением постоянного состава изомеров. При более высоких температурах постоянный состав устанавливается значительно быстрее.

Разложение дифтордиазinov при 70—150 °С не влияет на соотношение изомеров дифтордиазина, а лишь уменьшает концентрацию  $\text{N}_2\text{F}_2$  (см. табл. 20). Так, в опыте 8 постоянное соотношение концентраций изомеров устанавливается раньше, чем проходит разложение на 16,5%. При дальнейшем термостатировании дифтордиазин разлагается вплоть до 72,7%, а соотношение  $C_{\text{цис}}/C_{\text{транс}}$  остается примерно постоянным. В опытах 9 и 10 соотношение концентраций изомеров в исходном газе близко к равновесному. Соотношение остается постоянным при разложении 93,0 % дифтордиазinov.

Эти данные показывают, что в процессе изомеризации между изомерами устанавливается равновесие. Поэтому относительные концентрации изомеров представляют собой относительные равновесные концентрации, а их отношение равно константе равновесия  $K_c$ .

Как видно из табл. 20, в интервале температур 25—150 °С константа равновесия не зависит от температуры (в пределах ошибки опыта) и равна 9,5; относительные равновесные концентрации цис- и транс-изомеров равны 90,5 и 9,5 вес. % соответственно.

В соответствии с уравнением Вант-Гоффа независимость константы равновесия от температуры означает, что теплота изомеризации равна нулю. Это условие достигается при равенстве стандартных энтальпий образования изомеров.



Из второго закона термодинамики ( $-RT \ln K = \Delta H - T \Delta S$ ) следует, что при  $\Delta H = 0$  и  $K = C_{\text{цис}}/C_{\text{транс}} = 9,5$   $\Delta S = S_{\text{цис}} - S_{\text{транс}} = 4,47 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$ .

Можно рассчитать зависимость константы равновесия от давления. Подставляя в уравнение

$$\lg K_n = \frac{\Delta H_{298}^{\circ} - \Delta G_{298}^{\circ}}{1364} + \Delta n \lg \Sigma n_j - \\ - \lg K_v - \Delta n \lg P - \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{4,575T}$$

значения величин  $\Delta n = 0$ ,  $\Delta H_{298}^{\circ} = 0$ ,  $\Delta G_{298}^{\circ} = -1335 \text{ кал/моль}$ , получим

$$\lg K_n = 0,978 - \lg K_v$$

Так как  $K_v$  зависит от давления, то последнее уравнение передает зависимость  $K_v$  от давления.

Результаты расчета  $K_v$ , выполненные на основании правила соответственных состояний, показывают, что с увеличением давления  $K_v$  увеличивается незначительно; так, при  $P = 100 \text{ атм}$   $K_v = 1,118$ .

Для равновесия  $A \rightleftharpoons B$   $K_n = \alpha/1 - \alpha$ . Ниже приведены значения  $K_n$  и  $\alpha$  при разных давлениях:

$P, \text{ атм}$	100
$K_n$	9,5    8,4
$\alpha$	0,905    0,894

Следовательно, при повышении давления от 1 до 100 атм степень диссоциации транс-изомера уменьшается всего лишь на 1,2%. Это дает основание считать, что константа равновесия реакции изомеризации практически не зависит не только от температуры, но и от давления.

Равновесие между изомерами означает, что превращение испытывает не только транс-, но и цис-изомер. Направление реакции определяется исходным составом смеси изомеров. Если концентрация цис-изомера превышает равновесную концентрацию, будет наблюдаться превращение цис-изомера в транс-изомер и наоборот, если концентрация меньше равновесной, транс-изомер будет превращаться в цис-изомер.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 20, показывают, что скорость изомеризации превышает скорость разложения. Так, в опытах 1—3 при 25 °С, в опыте 4 при 50 °С и в опыте 5 при 70 °С разложения не наблюдается вообще, имеет место только изомеризация. Кроме того, независимость равновесного состава изомеров от реакции разложения возможна лишь тогда, когда скорость изомеризации превышает скорость разложения.

#### 4.6.2. Реакции дифтордиазинов

Для дифтордиазинов известны пока только реакции двух типов — фторирование, приводящее к образованию соответствующего фторида и к элиминированию азота



и реакция образования солей фтордиазония  $\text{N}_2\text{F}^+$

Различие в поведении цис- и транс-изомеров изучено недостаточно. Что касается реакций фторирования, то различие здесь проявляется лишь в скорости: цис-изомер реагирует значительно быстрее, чем транс-изомер. В реакции солеобразования разница в поведении изомеров становится принципиальной — по данным Мея и Юнга [263] в реакцию вступает только цис-изомер.

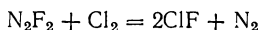
Дифтордиазины обладают энергичной фторирующей способностью, существенно превышающей фторирующее действие трифторида азота, тетрафторгидразина и аналогичной действию элементарного фтора.

Со ртутью и иодистым калием дифтордиазины реагируют с образованием соответствующих фторидов и азота. При взаимодействии с ртутью при 20 °С в течение 10 мин превращается 96,2 % цис-изомера и совсем не реагирует транс-изомер. При взаимодействии с водным раствором иодистого калия цис-изомер превращается на 100% уже через 5 мин, а транс-изомер — на 27% через 20 мин.

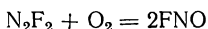
При контакте дифтордиазинов со фтором в течение 3 ч при 100 °С реакция не наблюдалась. В отличие от результатов, сообщенных в работе [140], трифторид азота не образуется, т. е. связь  $\text{N}=\text{N}$  не фторируется.

Однако термодинамически эта реакция возможна ( $\Delta G_{298}^\circ = -77,3$  ккал/моль). По-видимому, реакция  $N_2F_2 + F_2 = 2NF_3$  требует существенной активации, которая для термически недостаточно стабильных дифтордиазинов невозможна.

Контакт дифтордиазинов с хлором приводит к образованию в весьма небольших количествах монофтористого хлора и сопровождается разложением дифтордиазинов на элементы

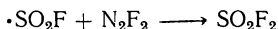
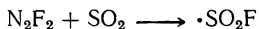


При контакте дифтордиазинов с сухим и влажным кислородом при 20 °С в течение 14 суток и при 50 °С в течение 1 ч реакция не наблюдалась; однако термодинамически реакция



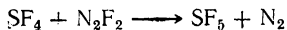
возможна ( $\Delta G_{298}^\circ = -60,1$  ккал/моль).

Люстиг [264] исследовал взаимодействие дифтордиазинов с некоторыми соединениями серы и фосфора. При взаимодействии дифтордиазинов с двуокисью серы образуются  $SO_2F_2$  и  $SOF_2$  и (с меньшими выходами)  $S_2O_5F_2$  и  $SOF_4$ . Люстиг рассматривает процесс как радикальный, протекающий через стадию последовательного фторирования:



Предположение об образовании радикала  $\cdot SO_2F$  доказано экспериментально. Действуя на смесь дифтордиазинов и тетрафторгидразина двуокисью серы, Люстиг получил  $FSO_2NF_2$ , а при действии  $SO_3$  на смесь дифтордиазинов и брома образовался  $FSO_2Br$ .

Аналогично протекают реакции и с другими веществами. Так,  $SO_3$  фторируется до  $S_2O_5F_2$  и  $SO_2F_2$ . При этом получается большое количество закиси азота. Четырехфтористая сера фторируется до  $S_2F_{10}$  и  $SF_6$ ; в присутствии тетрафторгидразина образовывался  $SF_5NF_2$ . Процесс представляет собой фторирование дифтордиазином



с последующей радикальной реакцией

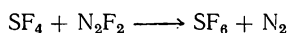


Тионилфторид  $\text{SOF}_2$  превращали в  $\text{SOF}_4$ , а  $\text{POF}_3$  и  $\text{PF}_3$  — в  $\text{PF}_5$ .

Все процессы проводили при 75—150 °C, поэтому в отдельных случаях, когда фторирование отсутствовало (например, при контакте с  $\text{CsSO}_2\text{F}$ ), протекало разложение дифтордиазинов.

Аналогичные процессы Люстиг [265] провел при облучении реакционной смеси светом длиной волны 2537 Å. Фотохимическая реакция между дифтордиазином и сернистым ангидридом приводила к образованию тех же продуктов, что и темновая реакция.

Некоторые реакции фторирования дифтордиазинами описали Роески, Глемсер и Борман [266]. Как и Люстиг, они фторировали серу и ее соединения. Четырехфтористая сера при 300 °C и давлении 100 атм фторируется до шестифтористой:



Из сернистого ангидрида получались  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , а в присутствии хлора —  $\text{SO}_2\text{FCl}$ . При фторировании окиси азота образовывался фтористый нитрозил, закись и двуокись азота.

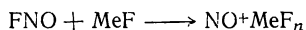
Следует обратить внимание на то обстоятельство, что в реакциях, описанных Люстигом и Роески, дифтордиазины проявляют себя как фторирующий реагент, замещающий атомы кислорода (например,  $\text{SO}_3 + \text{N}_2\text{F}_2 \longrightarrow \text{SO}_2\text{F}_2$ ). Вероятно, этим и объясняется появление двуокиси азота при фторировании окиси азота.

Определенный интерес представляет способность дифтордиазинов инициировать полимеризацию. Кольбарн [16] установил, что в присутствии дифтордиазинов полимеризуются стирол, циклопентадиен, этилен, пропилен, тетрафторэтилен. Соколов и Рохлин в лаборатории И. Л. Кнунянца обнаружили инициирующее действие дифтордиазинов на полимеризацию акрилонитрила и метилметакрилата. При действии обоих изомеров дифтордиазина полимеризуются также фторэластомеры [267].

Принципиальное значение для химии фторидов азота имело открытие Меем и Юнгом способности цис-дифтордиазина образовывать соли с катионом фтордиазония  $N_2F^+$  [263]. Химия солей фтордиазония рассмотрена в гл. 6.

#### 4.7. ОКСИФТОРИДЫ АЗОТА

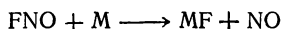
Как отмечалось в гл. 2, по структурным параметрам (в частности, по длине связи  $N-F$ ) фтористый нитрозил сильно отличается от других фторидов азота. Несмотря на отсутствие прямых данных (например, об эффективных зарядах) для  $FNO$  и  $FNO_2$ , допущение о поляризации связи  $N-F$  по типу  $NO^{\delta+} - F^{\delta-}$  и  $NO_2^{\delta+} - F^{\delta-}$  представляется правдоподобным. Эта особенность выделяет оксифториды из класса фторидов азота как по физическим константам, так и по химическому поведению. Так, если большинство фторидов азота сохраняют в химических реакциях связь  $N-F$ , превращаясь в радикал  $\cdot NF_2$ , то для оксифторидов азота характерны реакции с диссоциацией связи  $N-F$ . Это связано с термодинамической выгодностью такого превращения, когда атом фтора образует в продуктах реакции фтор-ион, а группа  $NO$  (или  $NO_2$ ) — катион  $NO^+$  (или  $NO_2^+$ ). Поэтому для оксифторидов азота наиболее распространенным оказывается превращение с образованием нитрозильных (нитрильных) солей фторанионов:



Как понятно, эта реакция означает гетеролитическую диссоциацию связи  $N-F$ . При взаимодействии с кислотами Льюиса продукты реакции представляют собой соли с катионами  $NO^+$  или  $NO_2^+$ ; с органическими веществами (например, перфторолефинами) образуются продукты присоединения, причем это присоединение протекает по гетеролитическому механизму.

В этом типе реакции оксифториды азота ведут себя как льюисовы основания; в реакциях с льюисовыми кислотами проявление основности за счет элиминирования фтор-иона кислотами доминирует над основностью, обусловленной донорно-акцепторным характером связей азота.

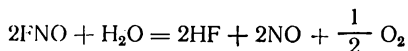
Подобно всем фторидам азота, оксифториды азота содержат активный фтор, который реагирует по механизму гомолитической диссоциации связи N—F. В этом типе реакции образуются продукты фторирования и окись (двуокись) азота или продукты их превращения:



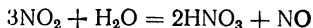
С наличием поляризованного атома фтора связана способность оксифторидов FNO и FNO<sub>2</sub> растворяться в жидком фтористом водороде, сольватироваться им и образовывать устойчивые аддукты FNO·*n*HF и FNO<sub>2</sub>·*n*HF. В этом проявляется формальная аналогия с фторидами металлов, что лишний раз дает основание рассматривать оксифториды азота как неполностью ионизированные соли с катионами NO<sup>+</sup> и NO<sub>2</sub><sup>+</sup>

#### 4.7.1. Реакции фтористого нитрозила и фтористого нитрила

Оба оксифторида — активные фторирующие вещества, энергично взаимодействующие с большинством элементов и соединений. Общее их действие складывается из фторирования и дальнейших превращений окиси азота (для фтористого нитрозила) и двуокиси азота (для фтористого нитрила). Образующиеся фториды, как правило, реагируют с оксифторидами с образованием нитрозильных (нитрильных) солей. Двуокись азота реагирует, образуя, в зависимости от условий, окислы элемента, окись азота и нитраты. Следовательно, в общем виде в реакциях оксифторидов азота можно ожидать образования фторидов, оксифторидов, нитрозильных (нитрильных) солей фторидов элементов, окислов и нитратов и окислов азота. Например, гидролиз фтористого нитрозила формально можно представить как фторирование



за которыми следуют реакции

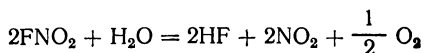


В итоге гидролиз фтористого нитрозила можно передать суммарной реакцией



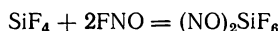
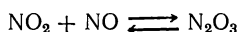
Процесс усложняется разложением азотной кислоты.

Аналогичным образом можно представить и гидролиз фтористого нитрила:



Двуокись азота, вода, окись азота и кислород образуют реакционноспособную систему.

Для большинства веществ, образующих с оксифторидами азота фториды, процесс сопровождается реакцией образовавшегося фторида с оксифторидом. Например, при контакте фтористого нитрозила со стеклом в колбе появляются бурые пары, характерные для двуокиси азота, и белый налет на стенках — соль состава  $(\text{NO}_2)\text{SiF}_6$ . Процесс можно рассматривать как совокупность реакций:



Аналогично действует фтористый нитрил.

Реакции фтористого нитрозила с разными веществами описаны Руффом и Штойбером [2], а реакции фтористого нитрила (табл. 21) — Аунслеем, Хесерингтоном и Робинсоном [411].

При взаимодействии с фтористым нитрилом окислы элементов могут образовывать оксифториды и фториды. Так, по данным [411], окись ванадия реагирует с  $\text{FNO}_2$  при небольшом нагревании, последовательно образуя следующие соединения:

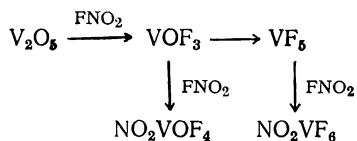


Таблица 21. Реакции фтористого нитрила с разными веществами [411]

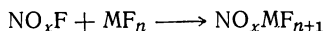
	Температура начала реакции, °C	Продукты реакции	Эффект реакции
H <sub>2</sub>	200—300	—	Взрыв
Li	200—300	LiF	Горит красным пламенем
Na	Комнатная	NaF, Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>2</sub>	Горит желтоватым пламенем
K	»	KF, K <sub>2</sub> O	Горит лиловым пламенем
Cu	До 300	Небольшие количества окиси меди	Признаки реакции отсутствуют
Ag	Слабое нагревание	Ag <sub>2</sub> O, AgF	Порошок сначала чернеет, потом желтеет
Au	До 300	—	Реакции нет
Be	То же	—	То же
Mg	»	—	»
Ca	»	—	»
Zn	Слабое нагревание	ZnF <sub>2</sub> , ZnO	Горит желтым пламенем
Cd	То же	CdF <sub>2</sub> , CdO	Накаляется докрасна
Hg	»	Hg <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	
B	Комнатная	NO <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	Накаляется докрасна
Al	Слабое нагревание	AlF <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Накаляется добела
Ti	То же	TiF <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	То же
Zr	Комнатная	ZrF <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub>	»



Th	Комнатная	ThF <sub>4</sub> , ThO <sub>2</sub>	Накаляется добела
Si	То же	(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Накаляется докрасна
Ge	Слабое нагревание	(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GeF <sub>6</sub>	Не разогревается
Sn	То же	SnF <sub>4</sub> , SnO <sub>2</sub>	Металл плавится
Pb		PbF <sub>2</sub> , PbO	То же
V		NO <sub>2</sub> VOF <sub>4</sub> , NO <sub>2</sub> VF <sub>6</sub>	Накаляется докрасна
P <sub>красн</sub>	Комнатная	NO <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> , следы P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	То же
As	То же	NO <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub> , следы As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Sb	Слабое нагревание	NO <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub> , следы Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Сильный разогрев
Bi	200—300		Образуется белое твердое вещество
Cr	Слабое нагревание	CrO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , следы CrF <sub>3</sub>	—
Mo	Комнатная	MoO <sub>3</sub> F <sub>2</sub> , MoOF <sub>4</sub>	Накаляется добела
W	Слабое нагревание	WOF <sub>4</sub>	Накаляется докрасна
V	Комнатная	VF <sub>4</sub> , V <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , VO <sub>2</sub> , VO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	То же
Se	То же	SeF <sub>4</sub> , NO <sub>2</sub> SeF <sub>5</sub>	Образуются капли
Te		TeF <sub>6</sub>	Сильный разогрев
Mn	200—300	MnF <sub>6</sub> и возможно Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Накаляется докрасна
Br <sub>2</sub>	Комнатная	—	Реакции нет
I <sub>2</sub>	Слабое нагревание	IF <sub>5</sub> , NO <sub>2</sub> IF <sub>6</sub>	Образуются капли
Fe	То же	FeF <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Накаляется докрасна
Co		CoF <sub>2</sub>	То же
Ni		NiF <sub>2</sub> , NiO	

Двуокись серы превращается в фторсульфонат нитрония  $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ . В результате реакции с двуокисью селена образуется пентафторселенит нитрония.

Большинство фторидов элементов III—VI групп образуют с фтористым нитрозилем и фтористым нитрилом стабильные соли нитрозила и нитрония:



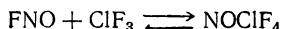
Известны нитрозильные соли Au, B, Al, Si, Ge, Sn, P, V, Sb, U, Mo, W, Se, Te, Ni. Условия получения этих солей различны. Как правило, они образуются при взаимодействии фторидов соответствующих элементов с фтористым нитрозилем или нитрилом при комнатной или низких температурах. Реакции экзотермичны, в отдельных случаях (например, для пентафторида сурьмы) сопровождаются очень сильным разогреванием, приводящим к кипению ( $t_{\text{кип}} \text{SbF}_5 = 140^\circ\text{C}$ ). Соли образуются также и в тех реакциях, в которых фторид элемента получается как промежуточный продукт. Например, тетрафторборат нитрония, образующийся при действии элементарного бора на  $\text{FNO}_2$ , является продуктом реакции трехфтористого бора с фтористым нитрилом. Соль фтористого нитрозила и высшего фторида никеля(IV) получается в реакции фтористого нитрозила, фторида никеля(II) и фтора при  $175-200^\circ\text{C}$ :



При нагревании нитрозильные и нитрильные соли разлагаются на фтористый нитрозил (нитрил) и фторид металла; стабильность этих солей определяется стабилизирующей способностью аниона.

В газовой фазе соли диссоциируют; так, в работе [412] показано, что газовая фаза, равновесная с твердым  $\text{NO}_2\text{UF}_7$ , состоит при  $25^\circ\text{C}$  из  $\text{FNO}_2$  и  $\text{UF}_6$ .

Известны нитрозильные соли фторидов галогенов. При взаимодействии  $\text{FNO}$  с трехфтористым хлором синтезируется соответствующая соль [413]:



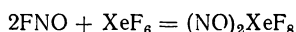
Эта реакция равновесна; константа равновесия и термодинамические характеристики определены по температурной зависимости давления паров продуктов разло-

жения тетрафторхлората нитрозила:  $\Delta H_{298}^\circ = -15,8 \text{ ккал/моль}$  (для прямой реакции синтеза);  $\Delta S_{298}^\circ = -78,8 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$  и  $\Delta G_T^\circ = -15\,800 + 78,8 T \text{ кал/моль}$ . Отсюда  $\Delta G_T^\circ = 0$  при  $T = 200^\circ \text{К}$ . Тетрафторхлорат нитрозония нестабилен и быстро разлагается при температурах выше  $0^\circ \text{С}$ .

Аналогичная реакция с фтористым нитрилом оказалась невозможной. Однако давление паров над смесью жидких  $\text{FNO}_2$  и  $\text{ClF}_3$  отличается от теоретической, рассчитанной по закону Рауля, что, безусловно, указывает на межмолекулярное взаимодействие веществ в растворе.

С трехфтористым бромом фтористый нитрозил образует тетрафторбромат нитрозония [263] — белое твердое вещество, отличающееся весьма высокой химической активностью. Фтористый нитрил не реагирует с трехфтористым хлором и с трехфтористым бромом.

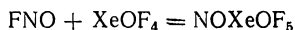
Описаны соли фтористого нитрозила с фторидами ксенона, имеющие состав  $(\text{NO})_2\text{XeF}_6$  и  $\text{NOXeOF}_5$ . Моди и Селиг [269] получили октафторксенат нитрозила простой конденсацией гексафторида ксенона и избытка фтористого нитрозила при  $-78^\circ \text{С}$ . После выдерживания смеси в течение 1 ч при  $-78^\circ \text{С}$  и 30 мин при комнатной температуре избыток фтористого нитрозила удаляли вакуумированием при  $-78^\circ \text{С}$ . Реакция соответствовала простому уравнению



Какие-либо другие продукты реакции отсутствовали; выход соли составлял 100%.

Октафторксенат нитрозила — белое твердое стабильное вещество;  $t_{\text{пл}} \approx 130^\circ \text{С}$ . Соль летуча, при комнатной температуре давление ее паров равно 10 мм. В парах вещество полностью диссоциировано на гексафторид ксенона и фтористый нитрозил.

Октафторксенат нитрозила гидролизует, выделяя ксенон. Аналогичным образом был синтезирован пентаоксиксенат нитрозила:



Вещество представляет собой белую стабильную соль, плавящуюся при  $\sim 40^\circ \text{С}$ , давление паров равно

30 мм *рт. ст.* при 23 °С. Пары вещества также полностью диссоциированы на исходные реагенты.

Структура соединений достаточно ясна — это соли с катионами нитрозила или нитрония, а не молекулярные аддукты.

Гейхман и др. [266] предполагают, что полученные ими соединения нитрония и нитрозила  $\text{NO}_x\text{F} \cdot \text{MeF}_6$ , где  $\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{U}$ , представляют собой равновесную смесь соли, имеющей ионную структуру  $\text{NO}_x^+\text{MeF}_7^-$ , и молекулярного аддукта  $\text{FNO}_x \cdot \text{MeF}_6$ . Как они сообщают, в пользу гипотезы об аддукте свидетельствуют частоты соответствующих исходных молекул в ИК-спектре твердого вещества, которые наблюдаются наряду с основными частотами оксиазотных катионов и соответствующих анионов. Однако авторы приводят только частоты, характеризующие ионную форму солей  $\text{NO}_x\text{MoF}_7$ ,  $\text{NO}_x\text{MF}_7$  и  $\text{NO}_x\text{UF}_7$ . Не может быть доводом в пользу молекулярной структуры и установленная авторами [266] диссоциация солей на оксифторид азота и фторид металла. Кук, Кун и Олах [270] определенно констатируют ионную структуру аддуктов фтористого нитрила с трехфтористым бромом, пятифтористым фосфором и пятифтористой сурьмой. Их утверждение основано на том, что в ИК-спектрах всех соединений имеется интенсивный пик с частотой около  $2000 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к валентному колебанию связи  $\text{N}=\text{O}$  в катионе нитрония.

Моди и Селиг [269] доказывают ионную структуру октафторгексената и оксипентафторгексената нитрозила. В ИК-спектре первого вещества, снятого при  $-195^\circ\text{C}$ , имеются полосы  $2310$  и  $540 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащие катиону нитрозила; сделано отнесение частот аниона  $\text{XeF}_8^{2-}$ . Наиболее сильная частота  $\text{FNO}$  ( $1967 \text{ см}^{-1}$ ), наблюдаемая в спектре твердого  $\text{FNO}$  при  $-196^\circ\text{C}$ , отсутствует. Аналогично в ИК-спектре оксипентафторгексената нитрозила имеется интенсивная частота  $2320 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{NO}^+$ ) и отсутствует частота  $1967 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{FNO}$ ).

Ниже приведены частоты колебаний связи  $\text{N}=\text{O}$  в аддуктах фтористого нитрозила и нитрила. Частота  $\text{NO}$  во  $\text{FNO}$  равна  $1844 \text{ см}^{-1}$  (газ) и  $1967 \text{ см}^{-1}$  (твердая фаза) при  $-195^\circ\text{C}$ . Частоты  $\text{NO}$  в катионе  $\text{NO}^+$  следующие:

	NOMoF <sub>7</sub>	NOWF <sub>7</sub>	NOVF <sub>7</sub>	NOClO <sub>4</sub>	(NO) <sub>2</sub> XeF <sub>8</sub>	NOXeOF <sub>5</sub>
см <sup>-1</sup>	2328	2330	2320	2313	2310	2320
		2327	2318			

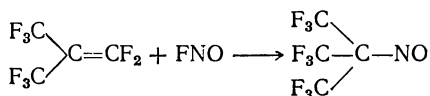
Частоты NO<sub>2</sub> во фтористом нитриле равны 1312 и 1793 см<sup>-1</sup>. Частоты NO в катионе NO<sub>2</sub><sup>+</sup> следующие:

	NO <sub>2</sub> MoF <sub>7</sub>	NO <sub>2</sub> WF <sub>7</sub>	NO <sub>2</sub> VF <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	NO <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub>
см <sup>-1</sup>	2374	2337[124]	2374	2358[128]	2364	2358

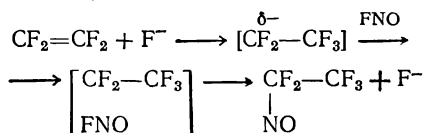
Как видно, в спектрах всех соединений имеются характеристические частоты, относящиеся к катионам NO<sup>+</sup> и NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, что вряд ли оставляет сомнение в ионной природе аддуктов.

В реакциях с органическими веществами фтористый нитрозил ведет себя как фторирующий и нитрозирующий реагент.

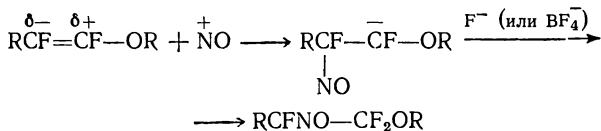
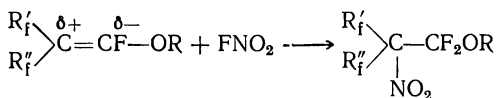
И. Л. Кнунянц и сотр. [271, 272] впервые показали способность FNO присоединяться к перфторированным oleфинам:



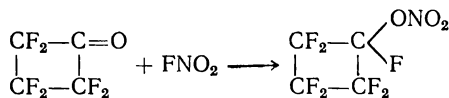
Для высших перфторолефинов эта реакция катализируется фтористым калием [273] или трехфтористым бором [274]. При взаимодействии с высшими перфторолефинами, такими как (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, плотность электронов связи С=С у которых существенно меньше по сравнению с oleфинами, реакция протекает в ионизирующем растворителе в присутствии каталитически действующего фтористого калия. Процесс состоит, вероятно, в следующем:



Фтористый нитрозил ведет себя как электрофильный реагент, а роль катализатора заключается в повышении нуклеофильности перфторолефина.

$$\begin{array}{c} \delta- \quad \delta+ \\ \text{RCF}=\text{CF}-\text{OR} + \text{NO} \longrightarrow \text{RCF}-\overset{\text{NO}}{\underset{|}{\text{CF}}}-\text{OR} \xrightarrow{\text{F}^- \text{ (или } \text{BF}_4^-)} \\ \longrightarrow \text{RCFNO}-\text{CF}_2\text{OR} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{R}'_f \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CF}-\text{OR} \\ \diagdown \\ \text{R}''_f \end{array} \begin{array}{c} \delta+ \\ \delta- \end{array} + \text{FNO}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}'_f \\ \diagup \\ \text{C}-\text{CF}_2\text{OR} \\ \diagdown \\ \text{R}''_f \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array}$$


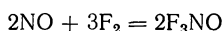
Андреасес [275] показал, что фтористый нитрил реагирует с перфторкетонами, образуя соответствующие нитраты:


$$\text{CF}_3\text{—N} \quad \text{F}_2 \quad \text{FNO}_2 \quad \text{F}_3)_2 \quad \text{N—NO}_2$$

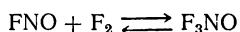
Таким образом, взаимодействие фтористого нитрозила и фтористого нитрила с ненасыщенными перфто-

рированными соединениями подобно их реакциям с неорганическими фторидами. Процесс связан с поляризацией молекул оксифторидов по типу  $\text{NOF} \longrightarrow \text{NO}^{\delta+} \text{F}^{\delta-}$

Из изложенного выше следует, что химическое поведение фтористого нитрозила и нитрила определяется присутствием в них связи  $\text{N}-\text{F}$ , связь  $\text{N}=\text{O}$  остается химически неактивной. Доводом в пользу реакционной способности связи  $\text{N}=\text{O}$  во фтористом нитрозиле служит реакция синтеза окситрифторида азота  $\text{F}_3\text{NO}$  [11]. Как сообщалось, один из методов синтеза заключается в высокотемпературной реакции между  $\text{NO}$  и  $\text{F}_2$ :



Если реакция гомогенна, то она, конечно, протекает с участием фтористого нитрозила:



Ниже будет показано, что термодинамически последняя реакция равновесна, причем синтез осуществляется при температурах не выше  $250-300^\circ\text{C}$ , а диссоциация — при более высоких температурах. Реакцию трудно понять иначе, кроме как фторирование фтористого нитрозила по связи  $\text{N}=\text{O}$ . Однако и в этом есть сомнения. Весьма вероятно, что, несмотря на термодинамическую возможность прямой реакции, она кинетически не реализуется при умеренных температурах, а при высоких невозможна в силу протекания обратной реакции диссоциации. Синтез окситрифторида азота может осуществляться как деструктивное фторирование катиона  $\text{NO}^+$  в соли  $\text{NO}^+\text{MF}_n^-$ , образуемой фтористым нитрозилом с материалом реактора (см. гл. 5). Поэтому следует сказать, что термодинамически способная к фторированию связь  $\text{N}-\text{O}$  во фтористом нитрозиле кинетически либо вообще не реакционноспособна, либо фторируется в весьма малой степени в условиях высоких температур и большой скорости потока, т. е. в условиях, когда равновесные состояния реагентов не успевают установиться. Поэтому вряд ли возможно подобрать другие реагенты, способные реагировать по связи  $\text{N}=\text{O}$  во фтористом нитрозиле.

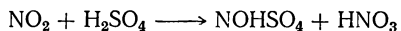
#### 4.7.2. Растворы фтористого нитрозила и фтористого нитрила во фтористом водороде

Особый раздел химии оксифторидов азота представляют их растворы во фтористом водороде. Поведение этих растворов оказалось неожиданным. Растворяя фтористый нитрозил в жидком безводном фтористом водороде, Сеел [278, 279] заметил, что температура кипения растворов изменяется в зависимости от количества фтористого нитрозила. При молярном соотношении  $[FNO] : [HF] = 1 : 3$  смесь ведет себя как индивидуальное вещество — перегоняется без разложения при  $+94^\circ\text{C}$  (при  $735\text{ мм рт. ст.}$ ) и замерзает при  $\sim -1^\circ\text{C}$ . Сеел рассматривает такую смесь как индивидуальное вещество  $FNO \cdot 3HF$  (нитрозилфторид-фтористый водород или нитрозил-фтористый водород).

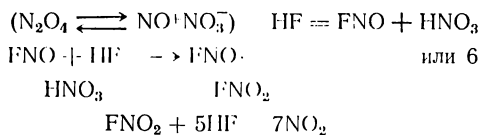
При молярном соотношении  $[FNO] : [HF] = 1 : 6$  образуется соединение  $FNO \cdot 6HF$ , кипящее при  $68^\circ\text{C}$  (при  $735\text{ мм рт. ст.}$ ) и плавящееся ниже  $-72^\circ\text{C}$  [280].

Эти вещества получают также при пропускании через жидкий фтористый водород хлористого или бромистого нитрозила, их комплексов с  $SiF_4$  и  $AlCl_3$  [281]. При взаимодействии двуокиси азота с жидким фтористым водородом образуются фтористоводородные аддукты как фтористого нитрозила, так и фтористого нитрила [282]. Сеел с сотр. нашли в продуктах реакции  $NO_2$  с жидким фтористым водородом аддукты  $FNO \cdot 3HF$ ,  $FNO \cdot 6HF$ ,  $FNO_2 \cdot 5HF$ , а также азеотропную смесь  $FNO \cdot 6HF + 1,87HNO_3$ .

По аналогии с реакцией



авторы работы [282] считают, что процесс состоит из следующих стадий:



В работе Сеела [281] даются некоторые константы аддуктов. Для  $FNO \cdot 3HF$   $\lg P = 8,590 - 2105/T$ , температура плавления приблизительно  $-1^\circ\text{C}$ . Константа Трутона равна 26.



Для  $\text{FNO} \cdot 6\text{HF}$   $\lg P$  8,616—1930/ $T$  константа Трутона равна 26.

Для  $\text{FNO}_2 \cdot 5\text{HF}$  известны температура кипения (62 °C) и температура плавления (ниже —72 °C); вещество устойчиво вплоть до 300 °C [280].

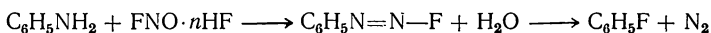
О структуре соединений нет определенных сведений. Известно лишь, что в ИК-спектрах веществ отсутствуют частоты, относящиеся к  $\text{NO}^+$

В химических реакциях эти аддукты ведут себя как смесь соответствующих оксифторидов и фтористого водорода. Например, при взаимодействии с кислотами Льюиса ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$ ) аддукты образуют нитрозильные и нитрильные соли

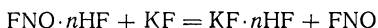


Подобно оксифторидам аддукты обладают фторирующей способностью, например замещают хлор на фтор.

Специфические свойства аддуктов проявляются при взаимодействии их с органическими аминами, в результате которого синтезируются органические фторпроизводные [281]:



Аддукты разрушаются при взаимодействии с фторидами щелочных металлов, образующих с фтористым водородом более устойчивые соединения



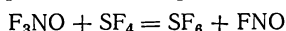
Имеется лишь одно исследование свойств  $\text{FNO} \cdot 3\text{HF}$  как растворителя. Николаев, Назаров и Опаловский [283] установили, что  $\text{FNO} \cdot 3\text{HF}$  весьма хорошо растворяет дифторид и тетрафторид ксенона, причем растворимость фторидов ксенона в  $\text{FNO} \cdot 3\text{HF}$  в 1,5—2 раза выше их растворимости во фтористом водороде. Измерения электропроводности раствора показывают, что фториды ксенона в растворителе не диссоциируют.

#### 4.7.3. Реакции окситрифторида азота

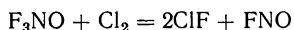
Химия окситрифторида азота до сих пор мало изучена. Имеющиеся сведения о реакциях дают далеко не полное представление о свойствах этого соединения.

Наиболее подробно реакции окситрифторида азота с неорганическими веществами описаны в работе Фокса и др. [284]. Во всех реакциях окситрифторид ведет себя как пассивный фторирующий реагент.

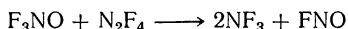
Как показали Фокс и др. [284], взаимодействие  $F_3NO$  с  $SF_4$  при облучении светом ртутной лампы высокого давления протекает по реакции



Реакция с хлором при 400 °C и давлении 400 *атм* приводит к почти количественному образованию  $ClF$  и  $FNO$ :



Фотохимическая реакция с тетрафторгидразином приводит к образованию  $NF_3$  и  $FNO$



Каграманов и Панкратов в работе [285] показали, что взаимодействие между  $F_3NO$  и  $N_2F_4$  начинается только при 200 °C. Более полное превращение достигается при низких давлениях в соответствии со сдвигом равновесия  $N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$  в сторону радикалов. Так, смесь  $F_3NO$  и  $N_2F_4$  состава 1 : 1 при общем давлении 42 *атм* реагировала на 60% в течение 2 ч, а при давлении 0,6 *атм* и кратковременном нагревании до 200 °C — на 70%.

Реакция с окисью азота передается уравнением [285]:



По данным Каграманова [285], эта реакция протекает весьма энергично при комнатной температуре; при нагревании замороженной до —196 °C смеси  $F_3NO$  и  $NO$  экзотермический эффект, свидетельствующий о начале реакции, наблюдается при —60 °C.

Реакция  $F_3NO$  с двуокисью азота протекает различно в зависимости от агрегатного состояния двуокиси азота. По данным Фокса [284], работавшего с жидкой  $N_2O_4$  при 0 °C, наблюдается реакция



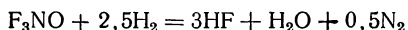
По Каграманову, реакция  $F_3NO$  с газообразной  $NO_2$  начинается только при 200 °C. При суммарном

давлении реагентов 0,6 атм и 200 °С реакция протекает медленно.

Смесь NO и NO<sub>2</sub> вела себя с F<sub>3</sub>NO подобно NO; в системе NO—NO<sub>2</sub>—F<sub>3</sub>NO, взятой в различных соотношениях, образовывался только фтористый нитрозил, а двуокись азота, по-видимому, в реакцию не вступала.

Окситрифторид азота не реагирует с водородом вплоть до температуры 170 °С. При давлении 0,6 атм и 170 °С и мольном соотношении [F<sub>3</sub>NO] [H<sub>2</sub>] =

1 2,5 реакция прошла полностью в соответствии с уравнением



Окситрифторид азота реагирует с аммиаком, образуя бифторид аммония.

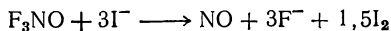
Фокс [284] сообщил также свои наблюдения о поведении F<sub>3</sub>NO в контакте с рядом веществ. Так, в системе F<sub>3</sub>NO — SO<sub>2</sub> при фотохимическом инициировании образуются SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>F, SiF<sub>4</sub>.

Взаимодействие F<sub>3</sub>NO с CO при облучении ведет к образованию COF<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, (NO)<sub>2</sub>SiF<sub>4</sub>.

С пентакарбонилем железа окситрифторид реагирует со взрывом; среди продуктов реакции обнаружены CO, COF<sub>2</sub>. При взаимодействии с COF<sub>2</sub> при 300 °С в течение 4 ч образуются CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>OOCF<sub>3</sub>, FNO, NO<sub>2</sub>. Облучение светом смеси F<sub>3</sub>NO — CF<sub>3</sub>I приводит к образованию C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, COF<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> и NO<sub>2</sub>; облучение смеси F<sub>3</sub>NO — COS — к образованию SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, FNO; в смеси SO<sub>3</sub> — F<sub>3</sub>NO обнаружены S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, NOSO<sub>3</sub>F. При взаимодействии F<sub>3</sub>NO с перхлоратами лития и магния при 100 °С в течение 4 ч образуются FClO<sub>3</sub>, ClNO<sub>2</sub>, FNO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>.

Окситрифторид азота гидролитически стабилен при 25 °С. Вещество гидролизуеться 50%-ной щелочью при 90 °С на 25% за 8 ч. Столь редкую гидролитическую устойчивость F<sub>3</sub>NO можно использовать для очистки его от примесей FNO, FNO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>.

Для аналитических целей можно применять реакцию с иодистым калием в кислой среде:

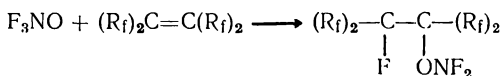


Окситрифторид азота подобно большинству фторидов азота реагирует с сильными льюисовыми кисло-

тами, образуя соли катиона  $F_2NO^+$ . Эти реакции и свойства образующихся солей рассмотрены в гл. 6. Фокс [284] и Каграманов [285] опробовали большое количество систем, в которых взаимодействие не наблюдалось. Так, установлено, что при нормальных условиях окситрифторид азота не реагирует с  $NF_2H$ ,  $HF$ ,  $ClO_3$ ,  $ClF$ ,  $ClF_3$ ,  $ClF_5$ ,  $BrF_3$ ,  $BrF_5$ ,  $IF_5$ ,  $PF_3$ ,  $PF_5$ ,  $AsF_3$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CF_3OF$ ,  $SO_2$ ,  $SO_2F_2$ ,  $OF_2$ ,  $NF_3$ .

Фокс [284] сообщил о весьма интересном наблюдении: реакции оксифторида азота ускоряются в присутствии небольших количеств трехфтористого бора. Однако в описанном эксперименте он применял избыток  $BF_3$ . Так,  $F_3NO$  не реагировал с  $HCl$  при  $25^\circ C$ , но в системе  $F_3NO - HCl - BF_3$ , взятой в мольных соотношениях 1 : 1 : 2, в стеклянном сосуде протекала энергичная реакция, в результате которой образовались  $Cl_2$ ,  $SiF_4$ ,  $HF$  и  $NOBF_4$ . Возможно, что ускоряющее действие  $BF_3$  связано с образованием соли  $F_2NO^+BF_4^-$ .

Реакции  $F_3NO$  с органическими веществами не исследовались. Известен лишь патент [286] на получение продукта присоединения  $F_3NO$  к перфторолефинам:



Метод весьма интересен, так как ведет к получению нового класса веществ — органических соединений, содержащих оксифтораминогруппу. Реакция проводится в присутствии каталитически действующего трехфтористого бора.

Окситрифторид азота хорошо растворяется во многих веществах, ниже приведена растворимость  $s$  по данным [284]:

	$ClF_5$	$SO_2$		$ClF_3$	$HF$
$^\circ C$	0	—30	—78	—78	—78
мол.	20	20	20	10	2

Следовательно, имеющиеся в литературе данные об окситрифториде азота характеризуют это вещество как фторирующий реагент весьма невысокой активности.

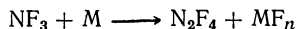
## СИНТЕЗ ФТОРИДОВ АЗОТА

Методы синтеза фторидов азота разработаны достаточно детально почти для всех соединений этого класса. Методы основаны на трех основных реакциях: 1) конверсии трифторида азота в тетрафторгидразин (реакция Кольбарна и Кеннеди), 2) фторировании солей аммония, позволяющем синтезировать хлордифторамин, дихлорфторамин, трифторид азота, дифтордиазины и тетрафторгидразин (реакции открыты Панкратовым и Соколовым), 3) фторировании мочевины в водных растворах, приводящем к синтезу дифторамина (реакция открыта Лоутоном и Вебером и проведена в водном растворе Гракаукасасом). Способность фторидов азота к взаимным превращениям позволяет использовать эти реакции для синтеза большинства фторидов азота.

## 5.1. ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА

5.1.1. Конверсия трифторида азота  
в тетрафторгидразин

Кольбарн и Кеннеди сообщили в 1958 г. о новом свойстве трифторида азота — способности отщеплять один атом фтора и превращаться в тетрафторгидразин [6, 287]



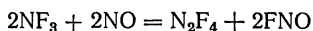
Акцепторами фтора служили металлы — нержавеющая сталь, медь, мышьяк, сурьма, висмут. Авторы приводят условия синтеза: с медными стружками реакция проводится в протоке при 375 °С; выход тетрафтор-

гидразина составляет 62—71% при конверсии трифторида азота 42—62%. Сообщение Кольбарна и Кеннеди о синтезе тетрафторгидразина дало начало интенсивному развитию химии фторидов азота. Однако реакцией Кольбарна и Кеннеди в ее первоначальном варианте пользоваться невозможно; ни один исследователь не сообщил о получении тетрафторгидразина по прописи Кольбарна и Кеннеди, в которой предлагались такие доступные реагенты, как стружки нержавеющей стали или меди. Тем не менее идея метода — специфическая конверсия трифторида азота в тетрафторгидразин — оказалась правильной, и реакция по праву может быть названа реакцией Кольбарна и Кеннеди. Однако необходимо было найти другие реагенты, служащие акцептором фтора. В результате появились многочисленные варианты этой реакции.

Дрезднер, Тламк и Юнг [149] показали, что в качестве акцептора фтора можно применять ртуть. При 320—330 °С трифторид азота, барботируемый через ртуть со скоростью 40 мл/мин, конвертируется на 72%, из которых 60% превращается в тетрафторгидразин. Метод позволяет получать чистый тетрафторгидразин, однако он весьма неудобен, поскольку требует применения больших количеств ртути.

Фразер [288] провел конверсию трифторида азота в электрическом разряде в присутствии паров ртути и получил тетрафторгидразин наряду с дифтордиазинами.

Гульд и Смит [289, 290] применили порошок угля для дефторирования трифторида азота и осуществили синтез трифторида азота в кипящем слое. Метод получил в США промышленное применение. Процесс ведется при 400 °С; выход тетрафторгидразина составляет 75% при 75%-ной конверсии трифторида азота. Однако процесс слишком трудоемок, и, кроме того, сопровождается образованием гексафторэтана ( $t_{\text{кип}} = -74$  °С), который трудно отделить от тетрафторгидразина. В качестве акцептора фтора можно применить окись азота [291, 292]:



По патентным сведениям реакция идет с малыми выходами тетрафторгидразина. По расчетам [135] реак-

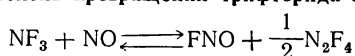
ция равновесна:  $\Delta H_{298}^{\circ} = -7,80$  ккал/моль,  $\Delta G_{298}^{\circ} = -3,10$  ккал/моль.

Зависимость степени диссоциации  $\alpha$  от температуры ( $^{\circ}\text{K}$ ) и давления (*атм*) можно рассчитать по уравнению:

$$\lg \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)^2} \left(2 - \frac{1}{2}\alpha\right)^{1/2} = -3,30 + 0,5 \lg p + \frac{1706}{T} \quad (28)$$

Уравнение (28), выведенное из уравнения (12), является приближенным. Однако им можно пользоваться, если взять для расчета величину  $\Delta H_f^{\circ}(\text{N}_2\text{F}_4)$ , определенную с большим доверительным интервалом. Результаты расчета  $\alpha$  по уравнению (28) представлены в табл. 22. По величине  $\alpha$  можно найти расходный коэффициент, который равен  $\frac{71}{52}\alpha$ .

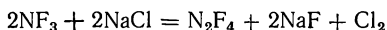
Таблица 22. Степень превращения трифторида азота в реакции



<i>атм</i> °C		2	3		5
0	0,962	0,974	0,978	0,980	0,990
100	0,780	0,813	0,865	0,880	0,922
200	0,512	0,530	0,620	0,650	0,790
300	0,300	0,350	0,416	0,464	0,626
400	0,196	0,230	0,274	0,322	0,486
500	0,133	0,146	0,172	0,260	0,378

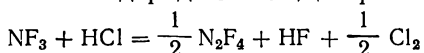
Как показывают расчеты, исключительно благоприятная картина равновесия при умеренных температурах делает целесообразным поиск катализаторов реакции. Равновесие может быть сдвинуто в сторону  $\text{N}_2\text{F}_4$  путем связывания фтористого нитрозила.

Соколов и Панкратов [293] показали, что поваренная соль является хорошим дефторирующим агентом в реакции Кольбарна и Кеннеди:



Оптимальные условия реакции достигаются при  $340^{\circ}\text{C}$  (конверсия  $\text{NF}_3$  составляет 60%, а выход  $\text{N}_2\text{F}_4$  в пересчете на конвертированный  $\text{NF}_3$  — 100%).

Термодинамически оказывается возможным применение хлористого водорода [135]. Для реакции



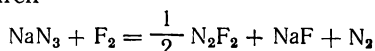
$\Delta H_{298}^\circ = -12,54$  ккал/моль;  $\Delta G_{298}^\circ = -11,89$  ккал/моль. Равновесие реакции полностью смещено в сторону тетрафторгидразина в широкой области температур,  $\Delta G_T^\circ = 0$  лишь при 5750 °K.

Кинетика и механизм реакции Кольбарна и Кеннеди, несмотря на большое ее значение в химии фторидов азота, не изучены. Очевидно, что селективное отщепление только одного атома фтора от трифторида азота определяется структурой молекулы трифторида азота, для которой энергия диссоциации первого атома фтора меньше (56 ккал/моль) энергии диссоциации двух других атомов (см. гл. 2). Этим объясняется преимущественное направление конверсии в сторону тетрафторгидразина. Однако отрыв двух атомов фтора с образованием дифтордiazинов и трех атомов — с образованием азота также имеет место. Поэтому в продуктах реакции всегда содержится азот. Термически менее стабильные дифтордiazины, обладающие к тому же большей химической активностью по сравнению с тетрафторгидразином и трифторидом азота, разлагаются до азота. При более низких среднегазовых температурах, например в условиях конверсии в электрическом разряде, дифтордiazины составляют основные продукты реакции наряду с тетрафторгидразином.

Реакция Кольбарна и Кеннеди выдвигается в число основных реакций синтеза фторидов азота, прежде всего как лучший метод синтеза тетрафторгидразина. Тетрафторгидразин является важнейшим реагентом при синтезе других простых фторидов азота, например дифторамина, и особенно сложных фторидов азота (см. ниже).

### 5.1.2. Реакция фтора с азидом натрия

Фторирование азида натрия впервые выполнили в 1961 г. Панкратов, Соколов и Савенкова [294], разработавшие метод синтеза дифтордiazинов в соответствии с реакцией





Реакция была исследована Панкратовым и Соколовым [295, 296], а также Роески, Глемсером и Борманом [266, 297]\*

Методическая особенность работ по гетерогенному фторированию, выполненных Панкратовым и Соколовым, состоит в применении цилиндров из медной сетки, которые смешивают со фторируемым веществом. В реактор вводится также фторид металла (Ca, Na и др.), который тщательно перемешивается со фторируемым веществом.

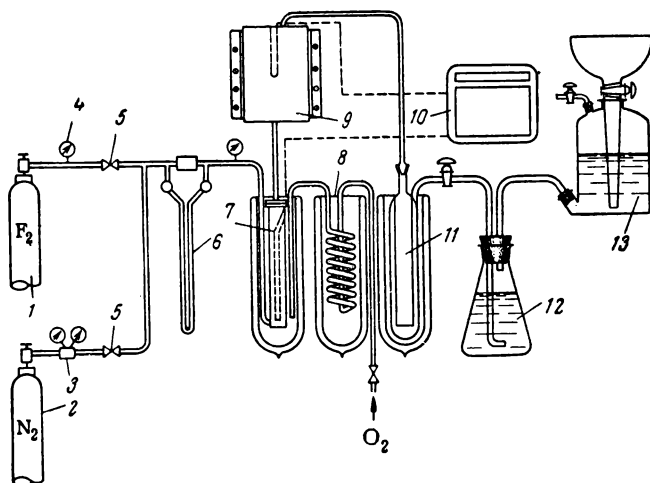


Рис. 15. Схема установки для гетерогенного фторирования:

1 — баллон с фтором; 2 — баллон с азотом; 3 — редуктор; 4 — манометр; 5 — игольчатый вентиль; 6 — рсметр; 7 — реактор; 8 — криостат; 9 — реактор для разложения азиды фтора; 10 — потенциометр; 11 — ловушка ( $-183^{\circ}\text{C}$ ); 12 — ловушка с KI; 13 — газометр.

На рис. 15 представлена схема установки для фторирования азиды натрия при синтезе дифтордиазина; установка является типичной для работ по гетерогенному фторированию.

Продукты реакции содержат оба изомера дифтордиазина, трифторид азота, азот и фторид натрия,

\* Следует отметить, что работы Панкратова с сотр. и Роески сотр. были опубликованы почти одновременно.

7.  $\text{FN} + \text{F}_2 = \text{NF}_3$
8.  $\text{FN}_3 + \text{F}_2 = \text{NF}_3 + \text{N}_2$
9.  $\text{N}_2\text{F}_2 + 2\text{NaN}_3 = 2\text{NaF} + 4\text{N}_4$
10.  $\text{FN}_3 + \text{NaN}_3 = \text{NaF} + 3\text{N}_2$
11.  $\text{FN} + \text{NaN}_3 = \text{NaF} + 2\text{N}_2$
12.  $2\dot{\text{N}}_3 + \text{C}_2 = 2\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$

В качестве промежуточных продуктов можно рассматривать азид фтора, радикал фторазен и радикал  $\cdot\text{N}_3$ . Азид фтора как конечный продукт реакции фтора с азидом натрия был получен авторами работы [296].

Миллиган и Якокс [298] доказали ИК-спектральным методом, что при разложении азида фтора образуется радикал фторазен.

Существование радикала  $\text{N}_3$  в качестве промежуточных продуктов экспериментально не доказано, поэтому реакции 1, 1а, 2, 3 остаются неустановленными. Однако реакция 1 соответствует имеющимся представлениям о механизме процессов фторирования [299, 300]; эта реакция относится к элементарным реакциям типа



установленным для фторирования водорода и иодистого водорода [301]. По данным [133], для радикала  $\cdot\text{N}_3$   $\Delta H_{298}^\circ$  116,9 ккал/моль. Столь высокая энтальпия образования означает, что радикал  $\cdot\text{N}_3$  термически нестабилен.

Реакция 9 представляется очевидной, так как дифтордиазины, особенно цис-изомер, обладают сильной фторирующей способностью. Реакция записана не в виде элементарной, а в виде брутто-процесса; по-видимому, реакция также протекает через стадию вытеснения радикала  $\text{N}_3$ .

Предложенный механизм показывает, что синтез дифтордиазинов определяется реакциями получения азида фтора и реакциями радикала фторазена. Образование азида фтора зависит от конкуренции реакций разложения радикала  $\text{N}_3$  (реакция 2) и реакции фторирования (реакция 3). Для рекомбинации фторазена в дифтордиазин большое значение имеет соотношение скоростей реакций 6 и 11. Наконец, выход дифтор-

диазинов будет уменьшаться в тех условиях, в которых может преобладать реакция 12.

Можно попытаться качественно объяснить полученные экспериментальные зависимости с помощью реакций 1—12.

При повышении температуры от 5 до 45 °С выход дифтордiazинов увеличивается (см. рис. 17), что означает ускорение элементарной реакции 3. Однако при дальнейшем повышении температуры выход фторидов азота начинает уменьшаться. Последнее можно приписать тому, что при температурах выше 35—40 °С начинает проявляться реакция 9 (фторирование дифтордiazинами), которая должна иметь большую энергию активации, чем реакции фторирования элементарным фтором, т. е. должна протекать при более высоких температурах. Следовательно, полученная зависимость выхода дифтордiazинов от температуры объясняется относительным изменением скоростей реакций 2, 3 и 9.

Реакция 9 определяет преобладание в продуктах реакции транс-изомера дифтордiazина по сравнению с цис-изомером. Принятый механизм образования  $N_2F_2$  равновероятен для обоих изомеров. Если учитывать равновесие и взаимное превращение изомеров (см. гл. 4), то более вероятен повышенный выход цис-изомера. Однако химически цис-изомер активнее транс-изомера. Поэтому скорость реакции 9, которую надо рассматривать как две параллельные реакции цис- и транс-изомеров, будет больше для цис-изомера. Этим можно объяснить повышенный выход транс-изомера.

Влияние азота на выход дифтордiazинов и трифторида азота можно объяснить конкуренцией реакций 6, 7 и 11. Скорость образования дифтордiazинов (реакция 6) пропорциональна квадрату концентрации фторазена, а скорость реакции 11 — первой степени концентрации фторазена. Разбавление азотом продуктов реакции существенно уменьшает скорость реакции 6. Поэтому при введении азота выход дифтордiazинов падает.

Разбавление фтора азотом замедляет реакцию 3 и также приводит к увеличению отношения скоростей реакций 2 и 3 и, следовательно, к снижению выхода дифтордiazинов.

а также небольшие количества закиси азота и двуокиси углерода.

Исследование фторирования [296] заключалось в изучении зависимости выхода цис- и транс-изомеров

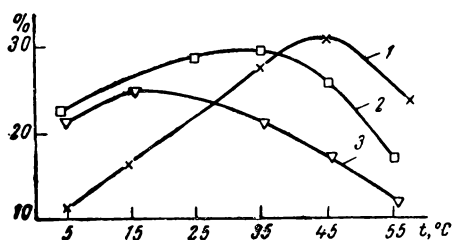


Рис. 16. Зависимость выхода дифтордиазинов при фторировании азид натрия от температуры.

Расход фтора (в  $\text{см}^3/\text{мин}$ ): 1 — 8,2; 2 — 29,9; 3 — 38,6.

дифтордиазина и трифторида азота от температуры, расхода фтора, соотношения между азидом натрия и фтористым кальцием, от разбавления фтора азотом.

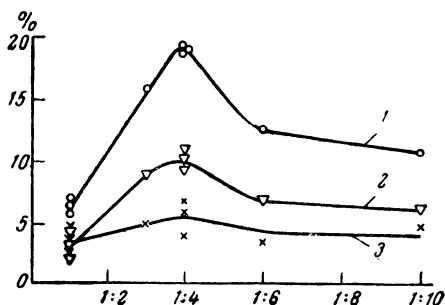


Рис. 17. Зависимость выхода дифтордиазинов при фторировании азид натрия от весового соотношения [азид натрия] : [фторид кальция]:

2 — цис-дифтордиазин; 3 — трифторид

Выход *цис*- и *транс*- $\text{N}_2\text{F}_2$  и  $\text{NF}_3$  зависит от всех перечисленных параметров. На рис. 16 и 17 представлена зависимость суммарного выхода изомеров дифтордиазина от температуры при различных расходах фтора и от соотношения между азидом натрия и фтористым

кальцием. Выход дифтордиазинов зависит также от применяемого фторида металла.

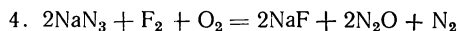
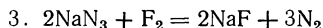
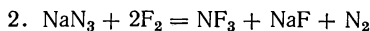
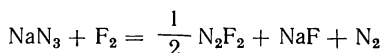
При расходе фтора  $24,9 \text{ см}^3/\text{мин}$ , температуре  $35^\circ\text{C}$  и объемном соотношении  $[\text{NaN}_3] [\text{MeF}_n] = 1 : 2,5$  получены следующие выходы дифтордиазинов в зависимости от применяемого фторида металла:

	$\text{CaF}_2$	$\text{MgF}_2$	$\text{ZnF}_2$	$\text{AlF}_3$	$\text{LiF}$	$\text{NaF}$	$\text{BaF}_2$
Выход, %	28,7	21,3	19,5	14,6	12,0	5,0	4,5

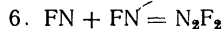
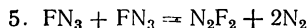
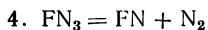
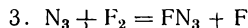
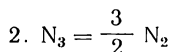
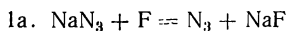
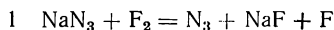
Из приведенных данных следует, что наилучший выход дифтордиазинов достигается при использовании фторидов кальция.

Выход дифтордиазинов линейно уменьшается по мере разбавления фтора азотом.

Изменение соотношения между продуктами реакции в зависимости от условий дает основание представить процесс фторирования в виде нескольких параллельных суммарных реакций.



В предположении о параллельном протекании реакций 1—4 рассчитаны количества фтора, вступившего в реакцию. В работе [296] показано, что расчетные и экспериментальные количества фтора удовлетворительно совпадают. Реакции 1—4 отражают сложный механизм процесса фторирования азидов натрия, который можно представить в следующем виде:

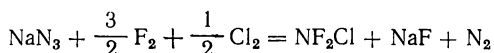


Механизм реакции, конечно, предположителен. Качественно объясняя полученные экспериментальные зависимости, он не объясняет важного момента — влияния фторида металлов на протекание реакции. Как показано выше, фториды металлов оказывают специфическое действие на процесс, зависящий от применяемого фторида и от соотношения между фторидом и азидом натрия. Этот результат еще более четко выявлен в других работах Панкратова и Соколова (см. ниже).

Роески, Глемсер и Борман [266] фторировали азид натрия в отсутствие фторида кальция; при этом наблюдались частые взрывы. Авторы наблюдали весьма любопытный эффект — при добавлении фтористого водорода к фтору выход дифтордиазинов резко увеличивается.

В работах Панкратова и Соколова, а также Роески с сотр. показано, что образование дифтордиазинов определяется реакциями промежуточных соединений:  $\text{N}_3$ ,  $\text{FN}_3$ ,  $\text{FN}$ . Из этого следует, что взаимодействием фтора с азидом натрия можно синтезировать и другие фториды азота, если создать возможность для иных реакций промежуточных продуктов.

Панкратов и Жеребина провели в 1962 г. реакцию азид натрия с фтором, разбавленным хлором; основным продуктом реакции был хлордифторамина [302]. Реакция передается стехиометрическим уравнением



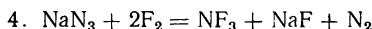
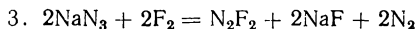
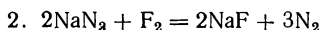
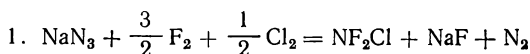
Аналогичную реакцию описали в 1963 г. Аустин и Мазон [303], которые фторировали смесь азид натрия с хлористым натрием и, следовательно, получали хлор из хлористого натрия.

Продуктами реакции в опытах Панкратова и Жеребиной [304] были хлордифторамина, фтористый натрий, дифтордиазины, трифторид азота и закись азота. При исследовании реакции было показано, что выход хлордифторамина зависит от температуры, отношения фтора к хлору и азид натрия к фтористому кальцию, от разбавления смеси фтора и хлора азотом.

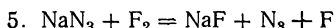
Азид натрия не взаимодействует с хлором при 40 °С. Поэтому реакцию азид натрия со смесью фтора

и хлора можно представить как фторирование азид натрия, а роль хлора, вероятно, сводится к взаимодействию с продуктами фторирования.

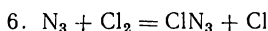
При этом протекают следующие последовательно-параллельные реакции:



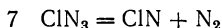
Первичной реакцией фторирования азид натрия является реакция:



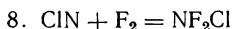
В присутствии хлора возможен синтез азид хлора:



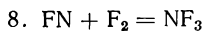
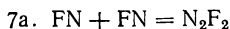
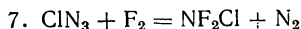
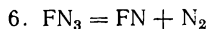
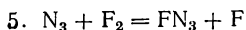
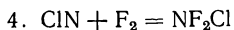
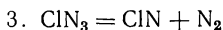
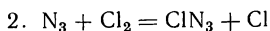
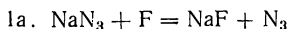
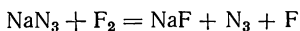
Образование азид хлора доказано экспериментально. В отдельных опытах азид хлора непосредственно обнаруживается по ИК-спектру. Азид хлора, подобно азиду фтора, разлагается с образованием хлоразена:



Хлоразен может фторироваться:



В целом процесс смешанного фторирования и хлорирования можно передать схемой:



Различия в механизмах реакций фторирования азид натрия и смешанного фторирования и хлорирования азид натрия состоит прежде всего в элементарных актах превращения радикала  $N_3$ ; фторирование ведет к образованию азид фтора, фторирование в присутствии хлора — к образованию азид хлора. Оба азид разлагаются с образованием радикалов фторазена или хлоразена, превращения которых определяют получение фторидов азота. Превращения радикалов фторазена и хлоразена будут изменяться в зависимости от условий, например от введения дополнительных реагентов в газовую фазу. Поэтому реакция фтора с азидом натрия открывает возможности для синтеза не только дифтордиазина и хлордифторамина, но и других фторидов азота.

Однако для препаративных или тем более промышленных целей реакция неудобна из-за высокой токсичности азид натрия. Однако не только азид натрия генерирует галогеноазотные радикалы при фторировании. Хорошими объектами фторирования оказались также соли аммония.

### 5.1.3. Реакция фтора с солями аммония

Фторирование аммиака было известно еще со времени работ Руффа [305]. Реакция выполнялась в газовой фазе и приводила, в основном, к азоту и фтористому водороду:



Однако наблюдалась и побочная реакция



которая обеспечивала выход трифторида азота в 6%. Морроу и др. [306, 307] несколько улучшили соотношение между реакциями (а) и (б), применив медную насадку в гомогенном реакторе. Им удалось повысить выход трифторида азота до 24% и получить тетрафторгидразин с выходом 11%. Реакция по-прежнему оставалась синтетически малоинтересной.

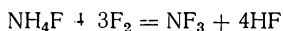
Реакции элементарного фтора с солями аммония —  $NH_4Cl$ ,  $NH_4F$ ,  $NH_4AlF_4$ ,  $NH_4SCN$  осуществили Панкратов и Соколов [308—312]. Они установили, что



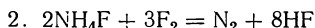
в зависимости от выбора аниона соли аммония, от вещества, добавляемого к соли аммония, а также от условий фторирования можно синтезировать один из фторидов азота: хлордифтора́мин, дихлорфтора́мин, дифторди́азины, трифторид азота.

### 5.1.3.1. Фторирование фтористого аммония

При фторировании фтористого аммония образуется преимущественно трифторид азота:



Наряду с реакцией (1) протекает также реакция:



Однако в противоположность процессу фторирования аммиака реакция 1 является предпочтительной; выход  $\text{NF}_3$  достигает 70%

Реакция проводится с неразбавленным фтором, причем высокий выход трифторида азота остается постоянным в интервале температур от 20 до 70 °С. В более мягких условиях образуются также цис- и транс-изомеры дифтордиазина и тетрафторгидразин. При разбавлении фтористого аммония фтористым натрием в соотношении 1 5 выход дифтордиазинов достигает 8—10%. При отношении  $[\text{NH}_4\text{F}] [\text{NaF}] = 1 5$  и разбавлении фтора азотом до 20%-ной концентрации синтезируется  $\text{N}_2\text{F}_4$ , выход которого составляет 25%

Природа процесса, по-видимому, может быть понята с точки зрения образования радикала фторазена при фторировании катиона аммония:



Синтез фторидов азота определяется реакциями радикала  $\text{NF}$ . При большой концентрации фтора в газовой фазе и фтористого аммония в твердой фазе протекает реакция (б):



Трифторид азота синтезируется в условиях, в которых применяется неразбавленный фтор и фтористый аммоний, не смешанный с фторидами металлов. Для ради-

кала фторазена возможны и иные превращения, например рекомбинация (в):



Понятно, что стадия (в) будет тем предпочтительнее по сравнению со стадией (б), чем меньше концентрация фтора. Образование  $\text{N}_2\text{F}_4$  также можно представить в виде стадии



Таким образом, реакция фтора с фтористым аммонием показывает, что в случае, когда анион аммонийной соли не может фторироваться, образуется преимущественно  $\text{NF}_3$ .

Аналогичный результат был установлен также при фторировании тетрафторалюмината аммония  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ . Реакция протекала в соответствии с уравнением:



выход  $\text{NF}_3$  достигал 69%

Из сказанного ясно, что процессом можно управлять, вводя в реакционный объем вещества, реагирующие с фторазеном.

Эти вещества можно вводить разными путями — применяя смеси с фтором (например, смесь хлора с фтором), разбавляя соли аммония (например, добавляя  $\text{NaCl}$  к  $\text{NH}_4\text{F}$ ), а также используя различные соли аммония (например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вместо  $\text{NH}_4\text{F}$ ).

При действии на фтористый аммоний смесью фтора и хлора синтезируются дихлорфторамин  $\text{NFCl}_2$  и хлордифторамин  $\text{NF}_2\text{Cl}$ . Суммарный процесс будет передаваться реакциями:



протекающими наряду с реакциями 1 и 2.

Синтез  $\text{NFCl}_2$  и  $\text{NFCl}$  возможен только в случае разбавления фтористого аммония фторидом натрия. Доля реакций 3 и 4 в общем процессе зависит прежде всего от соотношения между фтором и хлором. Так, при объемном отношении  $[\text{F}_2] : [\text{Cl}_2] = 1 : 1$  и темпе-

ратуре 50—60 °С наблюдаются только реакции 3 и 2. Выход  $\text{NFCl}_2$  составляет 32%.

Уменьшение отношения [фтор] [хлор] не меняет существенно результат. Однако при увеличении отношения начинают образовываться  $\text{NF}_2\text{Cl}$  и  $\text{NF}_3$ . При отношении  $[\text{F}_2] [\text{Cl}_2] = 6,2$  1 реакция 3 полностью подавляется, сконденсированные продукты реакции содержат только  $\text{NF}_2\text{Cl}$  и  $\text{NF}_3$ . Выход  $\text{NF}_2\text{Cl}$  достигает 55%. При дальнейшем увеличении отношения  $\text{F}_2$   $\text{Cl}_2$  выход  $\text{NF}_2\text{Cl}$  падает, а выход  $\text{NF}_3$  увеличивается; при  $[\text{F}_2] [\text{Cl}_2] = 15$  1 выход  $\text{NF}_2\text{Cl}$  составляет 28%, а выход  $\text{NF}_3$  — 22%.

Изложенная картина соответствует представлениям о процессе. Синтез  $\text{NFCl}_2$ , по-видимому, объясняется протеканием элементарной стадии



При увеличении отношения  $[\text{F}_2] [\text{Cl}_2]$  становится возможной реакция



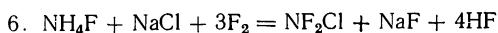
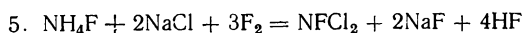
с последующей стадией



Увеличивается также доля реакции (б).

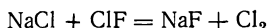
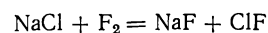
Хлордифторамина и дихлорфторамина синтезируются также при действии фтора на смесь фтористого аммония и хлористого натрия:

Процесс передается реакциями:



Выход  $\text{NFCl}_2$  и  $\text{NF}_2\text{Cl}$  зависит от отношения  $[\text{NH}_4\text{F}] [\text{NaCl}]$ . При отношении, равном 1 : 3, выход  $\text{NFCl}_2$  составляет 11%, выход  $\text{NF}_2\text{Cl}$  — 17%; при отношении 2 : 1 выход  $\text{NFCl}_2$  равен 17%, а  $\text{NF}_2\text{Cl}$  — 26%. При дальнейшем увеличении отношения  $[\text{NFCl}_2] [\text{NaCl}]$ , например при отношении, равном 4 : 1, выход  $\text{NF}_2\text{Cl}$  и  $\text{NFCl}_2$  уменьшается, а выход  $\text{NF}_3$  увеличивается.

Очевидно, что действие хлористого натрия на процесс подобно действию хлора и основано на реакциях хлористого натрия с фтором:

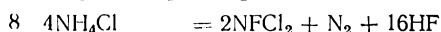
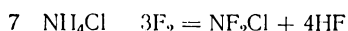


Монофтористый хлор и фтор реагируют с фторазеном, что приводит к синтезу хлордифторамина и дихлорфторамина.

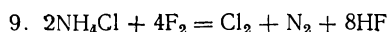
### 5.1.3.2. Фторирование хлористого аммония

При взаимодействии фтора с хлористым аммонием атаке фтора подвергаются как катион, так и анион. При фторировании катиона образуется радикал  $\cdot\text{NF}$ . Фторирование  $\text{Cl}^-$ -аниона аналогично фторированию хлористого натрия. Следовательно, реакция фтора с хлористым аммонием должна быть подобна реакции фтора со смесью  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{NaCl}$ .

Действительно, при фторировании  $\text{NH}_4\text{Cl}$  синтезируются хлордифторамина и дихлорфторамина. Процесс передается уравнениями:



наблюдается также побочная реакция



Выход хлордифторамина в реакции 7 составляет 70%. Столь высокий выход обуславливает технологическое и препаративное значение этой реакции.

Выход хлордифторамина зависит от температуры, отношения  $[\text{NH}_4\text{Cl}]$   $[\text{NaF}]$  и концентрации фтора во фтор-азотной смеси; максимальный выход получен при 50—70 °С, отношении  $[\text{NH}_4\text{Cl}]$   $[\text{NaF}]$  1 5 и концентрации фтора 20%.

Направление реакции зависит от применяемого фторида металла. Специфическим действием обладает фтористый натрий. В его присутствии протекают реакции 7 и 9, и в продуктах отсутствует дихлорфторамина. При применении фторидов калия или лития выход хлордифторамина сильно снижается. Замена фторида

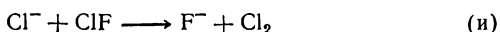
натрия фторидами Ca, Al, Sr, Zn, Cu, Mg резко изменяет направление процесса — в продуктах реакции полностью исчезают фториды азота, процесс соответствует стехиометрическому уравнению 9.

Направление реакции меняется также и в том случае, когда фторирование хлористого аммония проводится в отсутствие какого-либо фторида металла. В этом случае синтез хлордифторамина полностью подавляется, процесс передается уравнениями 8 и 9.

В оптимальных условиях выход  $\text{NFCl}_2$  составляет 37%

Эта реакция может применяться в качестве препаративного метода синтеза дихлорфторамина.

По-видимому, изменение процесса при устранении разбавителя связано с реакцией фтора с хлор-ионом:



Монохлористый фтор, реагируя с  $\text{NF}$ , образует хлордифторамина — реакция (ж);  $\text{Cl}_2$  — образует дихлорфторамина в соответствии с реакцией (д). При сильном разбавлении хлористого аммония фторидом металла условия для реакции (з) менее благоприятны, чем при использовании неразбавленного хлористого аммония. Поэтому образующийся в реакции (з)  $\text{ClF}$  реагирует с  $:\text{NF}$ , давая хлордифторамина. В присутствии неразбавленного хлористого аммония монофтористый хлор быстро реагирует с хлористым аммонием:



Реакция фторирования солей аммония имеет большое значение в химии фторидов азота. Фторирование хлористого аммония является удобным методом синтеза хлордифторамина. Учитывая легкость конверсии хлордифторамина в тетрафторгидразин, реакцию можно рассматривать и как метод синтеза тетрафторгидразина. Метод фторирования солей аммония, вероятно, позволит получить и другие фториды азота помимо тех, которые уже синтезированы с его помощью.

#### 5.1.4. Фторирование мочевины и некоторых аминопроизводных

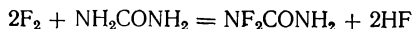
Фторирование мочевины, ведущее к получению дифторамина, описали Лоутон и Вебер [313—315]. Интересно, что мочевины впервые фторировали в 1956 г. Глемзер и Людеман [316]; они обнаружили в продуктах реакции гидразодикарбонамид  $\text{H}_2\text{NCONH—NHCONH}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{COF}_2$  и  $\text{CO}_2$ , однако дифторамин ими не был получен.

Лоутон и Вебер пропускали фтор через твердую мочевины при  $0^\circ\text{C}$ ; при этом образовывались газообразные и жидкие продукты. В газообразных продуктах были найдены  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{COF}_2$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{NF}$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{N}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NF}_2\text{H}$  и  $\text{HCN}$ . Жидкость содержала 30—70% общего фтора и до 20% активного фтора. Дифторамин выделялся именно из жидких продуктов реакции при медленном распаде жидких продуктов и их дистилляции в вакууме. Выход дифторамина составлял 30%

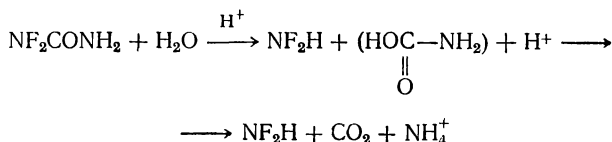
Лоутон и Вебер установили, что при фторировании мочевины образовывались  $\text{N,N}$ -диформочевина  $\text{NF}_2\text{CONH}_2$  и фтористый водород, которые в виде солей входили в состав сложной смеси жидких продуктов. Поскольку эта смесь имела кислотную реакцию, диформочевина медленно разлагалась, выделяя дифторамин.

Лоутон и Вебер [317] запатентовали способ получения  $\text{N,N}$ -диформочевины, заключающийся в действии фтор-азотной смеси на твердую мочевины; реакция проводится в интервале температур от  $-65$  до  $65^\circ\text{C}$ .

Метод Лоутона и Вебера прошел примерно ту же эволюцию, что и реакция Кольбарна и Кеннеди. Предложенный Лоутоном метод синтеза дифторамина слишком неудобен для препаративных целей и вряд ли имел бы какое-либо значение в химии фторидов азота. В 1961 г стала известна работа Гракаукаса [320], в корне изменившая первоначальный метод Лоутона и Вебера. Гракаукас впервые применил метод фторирования веществ, растворенных в воде, и фторировал мочевины в водном растворе. В этих условиях процесс стал селективным и свелся к синтезу  $\text{N,N}$ -диформочевины (выход 90%)



Водные растворы диформочевины обнаруживают высокую стабильность при температурах от  $-70$  до  $0^{\circ}\text{C}$ . Их можно хранить долгое время в сухом льде. При нагревании до комнатной и более высокой температуры диформочевина количественно разлагается с выделением дифорамина; разложению способствует подкисление растворов [321]:



Фторирование мочевины в водном растворе стало хорошим методом синтеза дифторамина [322].

Применение водных растворов не только способствует селективности процесса, но и делает его технологически удобным. Выход диформочевины не зависит от расхода фтора (при постоянной температуре), мало зависит от концентрации фтора во фтор-азотной смеси и концентрации мочевины в воде. Единственно важный параметр процесса — температура: она не должна быть выше  $-5 \div 0^{\circ}\text{C}$ , но может быть понижена вплоть до температуры замерзания растворов.

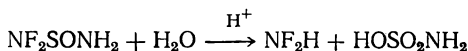
Механизм фторирования водных растворов мочевины не изучен. Обращает внимание то обстоятельство, что реакция заканчивается на фторировании одной аминогруппы.

Оказалось, что помимо мочевины в водных растворах можно фторировать и другие аминопроизводные — аминогуанидин и соли гуанидиния, диаминомочевину, 5-аминотетразол, а также карбаматы  $\text{NH}_2\text{COOR}$ , где R — метил, этил, *n*-пропил, изобутил, *n*-бутил [318, 319]. По-видимому, особый интерес представляет фторирование карбаматов. В этом случае можно получить как дифторзамещенные, так и монофторзамещенные карбаматы. Из дифторзамещенных карбаматов получают дифторамины, дифтордиазин и тетрагидразин; при кислотном гидролизе монофторзамещенных карбаматов образуется соль нового катиона  $\text{NH}_3\text{F}^+$  (см. гл. 6). Висбоук и Руфф [323], а также Келли и Сукор-

ник [324] фторировали сульфамид, который реагирует в воде подобно мочеvine:



В кислой среде N,N-дифторсульфамид разлагается:



Аналогично фторируется амид серной кислоты  $\text{NH}_2\text{HSO}_3$  [325].

Как следует из сказанного, для синтеза дифторамина могут применяться лишь те соединения, в которых аминогруппа связана с группой  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $>\text{S}=\text{O}$  или  $>\text{C}=\text{NH}$ . Только дифтораминопроизводные типа  $\text{F}_2\text{NC}-\text{X}$ ,  $\text{NF}_2\text{S}-\text{X}$  или  $\text{NF}_2-\text{C}-\text{X}$  выделяют при

гидролизе дифторамин.

Характерно, что дифтораминоалканы  $\text{RNF}_2$  разлагаются при гидролизе или пиролизе с сохранением связи  $\text{C}-\text{N}$  и выделением фтористого водорода.

Реакция фтора с мочевиной и другими аминами имеет большое значение в химии фторидов азота как метод синтеза дифторамина. Поскольку дифторамин легко превращается в другие фториды азота — тетрафторгидразин, хлордифторамин, дифтордиазины, на основе этих реакций можно синтезировать целый ряд фторидов азота.

## 5.2. ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА ФТОРИДОВ АЗОТА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

Термодинамика синтеза фторидов азота из элементов рассмотрена в работе [135].

Из азота и фтора, в принципе, могут быть синтезированы трифторид азота, тетрафторгидразин и дифтордиазины.

	$\Delta H_{298}^\circ$ , ккал/моль	$\Delta G_T^\circ$ , кал/моль
$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{F}_2 = \text{NF}_3$	-31,8	$32,6T - 31\,800$
$\text{N}_2 + \text{F}_2 = \text{N}_2\text{F}_2$	25,1	$41,7T + 25\,100$
$\text{N}_2 + 2\text{F}_2 = \text{N}_2\text{F}_4$ . . . . .	-2,0	$69,6T - 2\,000$



Зависимость  $\Delta G_T^\circ$  от  $T$  рассчитана по приближенному уравнению (12). Это уравнение предполагает независимость энтальпии реакции от температуры и строго применимо лишь в ограниченном интервале температур.

В стандартных условиях термодинамически возможен лишь синтез  $\text{NF}_3$  ( $\Delta G_{298}^\circ = -22,1$  ккал/моль). При повышении температуры  $\Delta G_T^\circ$  возрастает; при  $900^\circ\text{C}$   $\Delta G_T^\circ = 0$ . Следовательно, синтез  $\text{NF}_3$  из элементов термодинамически возможен при температуре не выше  $\sim 1000^\circ\text{K}$ . Повышение давления способствует образованию  $\text{NF}_3$ .

Зависимость константы равновесия  $K_n$  реакции синтеза трифторида азота от температуры и давления передается приближенным уравнением

$$\lg K_n = -8,676 + 2 \lg P + \frac{6690}{T} \quad (29)$$

которое получается решением уравнения (12).

Точный расчет может быть выполнен по уравнению

$$\lg K_n = \frac{\Delta G_T^\circ}{4,575T} - 1,556 + 2 \lg P \quad (30)$$

При выводе уравнения (30) пренебрегли членом  $\lg K_\gamma$ , который мал по сравнению с членом  $2 \lg P$

Величины  $\Delta G_T^\circ$  для  $P = 1$  атм, рассчитанные по данным Справочника [133], и  $K_n$ , рассчитанные по уравнению (30), приведены ниже:

$T, ^\circ\text{K}$	200	250	298,15	
$\Delta G_T^\circ$ , ккал/моль				
точный расчет	—	—	—20,88	
приближенный расчет	23,28	—22,46	—	
$\lg K_n$	23,94	18,14	13,74	
$T, ^\circ\text{K}$	400	500	600	800
$\Delta G_T^\circ$ , ккал/моль				
точный расчет	—16,374	—12,935	—9,586	—3,068
приближенный расчет	—	—	—	—
$\lg K_n$	7,38	4,08	1,94	—0,72

Как видно, почти полное превращение фтора и азота в трифторид азота термодинамически возможно при комнатных температурах и нормальном давлении.

Величина  $\Delta G_T^\circ$  для реакции синтеза тетрафторгидрида азота из элементов отрицательна лишь при темпера-

турах ниже  $-243^{\circ}\text{C}$ , с повышением температуры  $\Delta G_T^{\circ}$  увеличивается: при  $-100^{\circ}\text{C}$   $\Delta G_T^{\circ} = 10$  ккал/моль. Повышение давления способствует образованию тетрафторгидразина.

Решение уравнения (12) дает для  $K_n$  зависимость ( $P$  в атм):

$$\lg K_n = -12,30 + 2 \lg P + \frac{437,5}{T} \quad (31)$$

Решение уравнения (31) показывает, что синтез тетрафторгидразина термодинамически возможен при низких температурах и высоких давлениях. Так, при  $-100^{\circ}\text{C}$  и  $100$  атм  $K_n = 0,23 \cdot 10^{-6}$  (что соответствует получению приблизительно 1 г тетрафторгидразина из 1 кг фтора); при  $-196^{\circ}\text{C}$  и  $1000$  атм  $K_n = 1,3$ . Поэтому практически синтез тетрафторгидразина из элементов нереален.

Синтез дифтордиазинов и хлордифторамина из элементов невозможен, так как  $\Delta G_T^{\circ}$  при всех температурах остается положительной величиной.

Из данных табл. 13 следует, что синтез фтористого нитрозила и фтористого нитрила из элементов ( $\text{F}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) термодинамически возможен. Для FNO  $\Delta G_T^{\circ}$  отрицательна до температур  $\sim 1200^{\circ}\text{K}$  равна  $10\,000$  ккал/моль при  $\sim 2000^{\circ}\text{K}$ . Поскольку увеличение давления способствует синтезу FNO, то термодинамически синтез FNO возможен в широкой области температур (вплоть до  $\sim 2000^{\circ}\text{K}$ ).

Синтез  $\text{FNO}_2$  термодинамически возможен при нормальном давлении в области температур до  $\sim 560^{\circ}\text{K}$  ( $\Delta G_T^{\circ} = 0$ ), а при повышенном давлении — до  $\sim 850^{\circ}\text{K}$  ( $\Delta G_T^{\circ} = 10\,000$  ккал/моль).

Синтез трифторида азота из элементов осуществил Майя [326] при активации процесса с помощью разряда. Газ, содержащий 75% азота и 25% фтора, проходит в разрядную трубку, охлажденную до  $196^{\circ}\text{C}$ . Разряд горит при  $15$  кВ и  $30$  мА, давление газа в трубке составляет  $20-40$  мм рт. ст. Единственным продуктом реакции является трифторид азота, выход которого составляет 30%.

Реакцию изучали также Никитин и Росоловский [327, 328].

## 5.3.1. Трифторид азота

Трифторид азота может быть синтезирован путем электролиза бифторида аммония и путем фторирования ряда [неорганических и органических веществ. Он синтезируется также из азота и фтора в разряде или при каком-либо ином инициировании процесса.

Экономически наиболее эффективен электролиз бифторида; все другие методы заключаются в действии фтора на соединения азота, а фтор, в свою очередь, также получается электролизом. Сущность электрохимического синтеза трифторида азота состоит во фторировании соединений азота фтором, образующимся при электролизе фтористого водорода

Современный электрохимический синтез трифторида азота использует процесс, предложенный Руффом еще в 1928 г. [329] и заключающийся в электролизе расплава бифторида аммония.

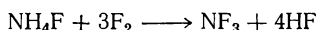
Известны различные варианты электрохимического метода Руффа [330—333]. В работе [330] электролизу подвергается расплав бифторида аммония, насыщенный фтористым водородом до соотношения  $[\text{NH}_3] : [\text{HF}] = 1 : 2,8$ . Процесс ведется при  $130^\circ\text{C}$ , напряжении 5,6—5,9 в и силе тока 165 а. Выход трифторида азота по фтору составляет 62%. В патенте [331] электролиз бифторида аммония проводится при  $124\text{—}130^\circ\text{C}$ . В расплав соли подается азот, разбавляющий газовую фазу до содержания в ней трифторида азота менее 3 мол. %; эта мера применяется для уменьшения взрывоопасности газовых смесей трифторида азота, образующихся в электролизере.

Кинетика электродных процессов при получении трифторида азота изучена в работе [334].

Различные модификации электролитического процесса заключаются главным образом в замене бифторида аммония другими соединениями азота. Так, описан электролиз раствора пиридина в безводном фтористом водороде. Шмейссер [335] получил патент на метод электролитического фторирования мочевины в безводном фтористом водороде, отличающийся высоким выходом трифторида азота.

Для синтеза трифторида азота фторированием можно применять фтористый аммоний [312], аммиак [305—307], амид натрия [336], изоцианаты [337], нитриды [338].

Практический интерес представляет метод фторирования фтористого аммония [312]. Реакция пере-  
дается стехиометрическим уравнением



Выход трифторида азота составляет 70% и остается постоянным при изменении температуры от 20 до —70 °С. Основная побочная реакция — полное фторирование до азота и фтористого водорода. Методически реакция проводится так, как это обычно принято для гетерогенного фторирования (см., например, [296]). Поглощая фтористый водород таблетками фтористого натрия и конденсируя продукты реакции, удается сразу получить практически чистый трифторид азота (96%).

Фторирование амида натрия [336] протекает в соответствии с уравнением



В условиях работы Панкратова и Ханановой выход  $\text{NF}_3$  составляет 32% [336]; однако Дикстра [170], применивший этот метод для наработки трифторида азота, сообщил, что выход получается существенно бóльшим.

Фторирование аммиака и нитридов металлов проходит с небольшими выходами трифторида азота и практического интереса не представляет.

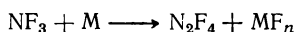
Трифторид азота можно легко выделить из сложной смеси веществ путем фильтрации при температуре жидкого кислорода или азота (см., например, [339]). Жидкий трифторид азота ( $t_{\text{пл}} = 208,5^\circ\text{C}$ ) проходит сквозь металлический или керамический фильтр, тогда как подавляющее большинство сопутствующих ему веществ (окислы и другие фториды азота, галогены) при этих температурах замерзают и остаются на фильтре.

Следовательно, наилучшим методом получения трифторида азота следует считать электролиз фтористово-

дородных солей ряда азотистых соединений. В качестве простого препаративного метода можно рекомендовать фторирование фтористого аммония.

### 5.3.2. Тетрафторгидразин

Тетрафторгидразин синтезируется по реакции Кольбарна и Кеннеди



В качестве акцептора фтора применяют графит, окись азота, ртуть, хлористый натрий, мышьяк, сурьму и другие соединения.

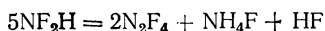
Перечень веществ, дефторирующих трифторид азота, велик, но все они имеют серьезные недостатки. Так, уголь, применяемый в промышленном процессе, фторируется до различных фторуглеродов; в их числе образуется перфторэтан, температура кипения которого ( $-74^\circ\text{C}$ ) близка температуре кипения тетрафторгидразина ( $-74,2^\circ\text{C}$ ), что осложняет выделение чистого вещества. Сочетание в одном процессе мощных окислителей ( $\text{NF}_3$  и  $\text{N}_2\text{F}_4$ ) и горючего (углерод) делает процесс взрывоопасным.

Морроу, Перри и Коев [306, 307] получили тетрафторгидразин с выходом 11% фторированием аммиака. Панкратов и Соколов [312] показали, что тетрафторгидразин получается с малым выходом при фторировании фтористого аммония. Малые выходы тетрафторгидразина и сложности его выделения из продуктов реакции не дают основания рассматривать эти процессы как синтетически удобные.

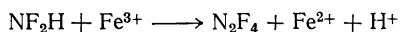
Выше (гл. 4) было показано, что в тетрафторгидразин превращаются хлордифторамин и дифторамин. Хлордифторамин превращается в тетрафторгидразин в контакте со ртутью, при каталитической конверсии над хлорной медью, в реакции с окисью азота. Это позволяет рассматривать реакцию синтеза хлордифторамина как первую стадию синтеза тетрафторгидразина. Поскольку хлордифторамин получается фторированием хлористого аммония, эту реакцию также можно считать методом синтеза тетрафторгидразина.

Дифторамин подобно хлордифторамину легко превращается в тетрафторгидразин.

Запатентован ряд методов получения тетрафторгидразина из дифторамина. Лоутон и Вебер [319] предлагают получать тетрафторгидразин путем разложения дифторамина при комнатных температурах с использованием в качестве катализаторов твердых продуктов фторирования мочевины. Реакция передается стехиометрическим уравнением



Известно окисление дифторамина в водных растворах неорганических окислителей, например перманганата калия, солей хрома(III), железа(III), церия(IV):



Выход тетрафторгидразина количественный [340—342].

Получение тетрафторгидразина из дифторамина могло бы представлять практический интерес, если бы конверсия дифторамина проходила непосредственно в водном растворе дифтормочевины.

Как показано в работах [340—342], стадия выделения дифторамина из растворов необходима. Это затрудняет практическое применение метода получения тетрафторгидразина из дифторамина.

В связи с этим представляет интерес метод, описанный в [343], по которому тетрафторгидразин получается из дифторамина *in situ* в растворе дифтормочевины. Процесс заключается в окислении выделяющегося дифторамина путем введения в водный раствор дифтормочевины следующих веществ:  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{FeNH}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ .

В методе Гракаууска [343] окислению подвергается N,N-дифторкарбамат. В водный раствор N,N-дифторкарбамата, полученного после фторирования карбамата, добавляли суспензию окиси хрома(VI); окисление протекает при 5 °C. Выход тетрафторгидразина — количественный.

Несмотря на бесспорный интерес патентов [343, 344], их результаты нуждаются в проверке.

Имеется патент на получение тетрафторгидразина в процессе электролиза бифторида аммония [345].

В электролит вводятся трехфтористый бор или пентафторид фосфора. Однако тетрафторгидразин получается с малым выходом в виде примесей к трифториду азота.

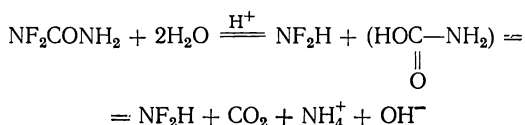
Из всех имеющихся методов наилучшим остается реакция Кольбарна и Кеннеди. Конверсия трифторида азота над углем осуществлена в промышленном масштабе. Однако выбор более удобного дефторирующего реагента еще предстоит сделать.

### 5.3.3. Дифторамина

Основной метод синтеза — фторирование водных растворов мочевины



с последующим разложением диформочевины подкислением и нагреванием раствора до 50—60 °С:



Реакция рассмотрена выше.

Фторируют фтором, разбавленным азотом. Концентрацию фтора, расход фтор-азотных смесей и концентрацию мочевины в воде можно широко варьировать, но температура растворов не должна превышать —5 °С. Выходы диформочевины, близкие к 100%-ным, получены при следующих характеристиках процесса: температура реакции не выше —5 °С, отношение фтора к азоту 1 : 1, расход фтор-азотной смеси 100—150 л/ч, концентрация мочевины в воде — 25 вес. %, время контакта 1,5 мин.

Условия фторирования ди- и моноамидов серной кислоты приведены в патентах [346, 347]. Сульфамид фторируют разбавлением фтором при температурах 0—5 °С. Дифторамина выделяется из раствора при нагревании его до 10 °С и выше. Максимальный выход составляет 48% и достигается при нагревании раствора до 85 °С. При фторировании моноамида серной кислоты выход дифторамина составил 77%.

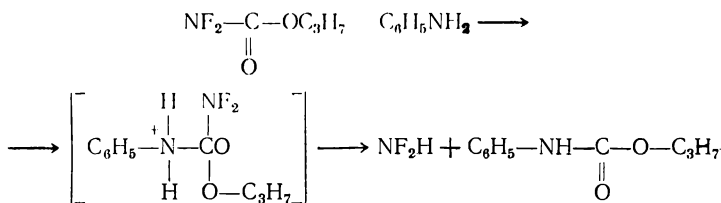
Главный недостаток метода фторирования мочевины состоит в том, что при гидролизе дифтормочевины наряду с дифтораминам образуется двуокись углерода, причем их соотношение равно 1 : 1.

От двуокиси углерода можно избавиться путем конденсации смеси дифторамина и уголекислоты при  $-70^{\circ}\text{C}$  и последующего откачивания сконденсированных продуктов, однако это приводит к большой потере дифторамина.

При применении других амидов, например сульфамида  $\text{NH}_2\text{SONH}_2$ , амидов карбоновых кислот  $\text{RCONH}_2$ , дифторамина получается после разложения соответствующего дифтораминопроизводного свободным от уголекислоты. Клопотек и Хоброк [348] получали дифторамина из изопропил-N,N-дифторкарбамата  $\text{F}_2\text{NC}-\text{OC}_3\text{H}_7$ .

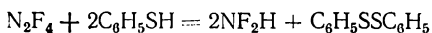


Вещество представляет собой жидкость, обладающую слезоточивым действием,  $t_{\text{кип}} = 41^{\circ}\text{C}$  при 60 мм рт. ст., плотность при  $25^{\circ}\text{C}$   $1,2 \text{ г/см}^3$ . Любопытно, что выделение дифторамина из изопропилкарбамата происходит не в кислой, а в щелочной среде — при действии на него анилина:



Реакция проходит в растворе 1,1,2,2-тетрахлорэтана при комнатной температуре; выход дифторамина 50%, дифторамина содержит 20% двуокиси углерода.

Дифторамина можно также синтезировать на основе тетрафторгидразина. Фриман, Кеннеди и Кольбарн [196] показали, что дифторамина образуется при взаимодействии тетрафторгидразина с тиофенолом

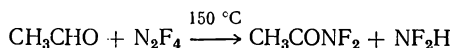


При проведении реакции с тиофенолом в стеклянных сосудах в течение 4 ч при  $50^{\circ}\text{C}$  выход дифторамина



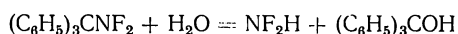
составлял 74%. Аналогично синтезируется дифторамина и реакцией тетрафторгидразина с бутилмеркаптаном и арсином [349], однако выход в этих случаях ниже.

Имеются сообщения о синтезе дифторамина реакцией тетрафторгидразина с некоторыми органическими соединениями, например ацетальдегидом [350]:

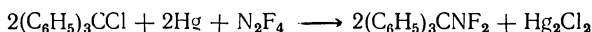


алканами [351], ацетоном. Однако эти сообщения нуждаются в уточнении.

На реакции гидролитического разложения трифенилметилдифторамина основан метод синтеза дифторамина, разработанный Грэхемом и Паркером [352]:



Трифенилметилдифторамина (тритилдифторамина) получается из тритилхлорида и тетрафторгидразина в присутствии ртути:



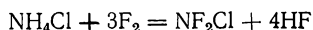
Метод обеспечивает получение чистого дифторамина и весьма удобен для наработки небольших количеств чистого препарата.

Руфф [353] сообщает, что при электролизе бифторида аммония наряду с основным продуктом — трифторидом азота — образуются также дифторамина и вещества  $\text{NFH}_2$  и  $\text{NF}_2$ . Эту работу следует в настоящее время рассматривать как ошибочную. Не подтверждается и другое сообщение Руффа о получении дифторамина и вещества  $\text{NFH}_2$  путем фторирования элементарным фтором циануровой кислоты [354].

Таким образом, для получения дифторамина следует рекомендовать водное фторирование мочевины или амидов серной кислоты.

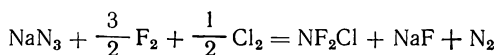
### 5.3.4. Хлордифторамина

Наиболее удобный метод получения хлордифторамина заключается во фторировании хлористого аммония по Панкратову и Соколову [310, 312]:



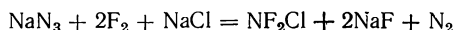
Процесс ведется в присутствии фтористого натрия. При температуре 50—70 °С, 20% -ной концентрации фтора во фтор-азотной смеси и отношении  $[\text{NH}_4\text{Cl}] : [\text{NaF}] = 1 : 5$  достигается 70% -ный выход хлордифторамина.

Для препаративных целей можно применять также метод смешанного фторирования и хлорирования азида натрия [304] (реакция описана выше)



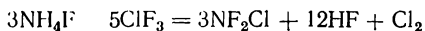
Однако сильная токсичность азида натрия делает этот метод менее предпочтительным, чем первый.

Фторирование смеси азида натрия и хлористого натрия, разработанное Аудином и Масоном [303], аналогично фторированию смесью фтора с хлором:

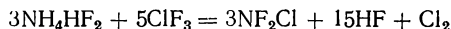


Процесс состоит во фторировании хлористого натрия и взаимодействии смеси фтора и хлора с азидом натрия, при этом хлор получается из хлористого натрия.

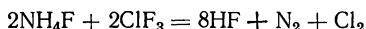
Гарднер, Книп и Маклей [355, 356] открыли реакцию синтеза хлордифторамина при взаимодействии фтористого аммония или бифторида аммония с трехфтористым хлором. Реакция передается стехиометрическими уравнениями:



или



Реакции сопровождаются полным фторированием



Синтез хлордифторамина проводится при весьма строгом режиме — разбавление  $\text{ClF}_3$  азотом в соотношении 1 : 3 по объему, расход газов 140—160 мл/мин, температура 60—73 °С. Температурный режим удается поддерживать лишь при проведении реакции в среде фторуглеродов. При температуре ниже 56 °С реакция не идет, выше 73 °С протекает полное фторирование. Максимальный выход хлордифторамина не превышал 22%.

Известен ряд методов синтеза хлордифторамина, основанных на дифтораминах. Петри, открывший хлор-

дифторамин, синтезировал его из дифторамина и треххлористого бора. Метод заключался в конденсации реагентов при  $-120^{\circ}\text{C}$ ; образующийся при этом аддукт разлагается при нагревании до комнатной температуры, превращаясь в смесь продуктов, содержащих хлор и дифторамин [9, 357]. Реакция Петри сыграла свою роль, приведя к открытию хлордифторамина, как синтетический метод реакция не отработывалась.

Лоутон и Вебер [358] получили патент на метод синтеза хлордифторамина реакцией дифторамина и хлористого водорода. Авторы разработали два варианта метода: в первом применяют безводный хлористый водород, во втором проводят процесс в водном растворе. Выход хлордифторамина составляет 70%. По мнению авторов [315], реакция дифторамина с безводным хлористым водородом передается уравнением:



Реакция плохо воспроизводится и сопровождается разложением дифторамина с образованием тетрафторгидразина.

Лоутон и Вебер сообщили также [315], что хлордифторамин может быть получен из дифторамина и карбонилхлорида, однако не привели никаких данных об этой реакции.

Фирс [359] разработал метод получения хлордифторамина хлорированием дифторамина. Синтез осуществляли в присутствии фторида калия или фторида рубидия. Эквимолекулярную смесь хлора и дифторамина выдерживали при комнатной температуре над фтористым калием в колбе из стекла пирекс, через 18 ч газ представлял собой почти чистый хлордифторамин. Над фтористым рубидием процесс хлорирования дифторамина заканчивается в течение 2 ч.

Разновидностью методов хлорирования дифторамина является синтез хлордифторамина, предложенный Визбоуком и Руффом [323]. Метод заключается в хлорировании N,N-дифторсульфамида хлорноватистой кислотой в водном растворе. N,N-Дифторсульфамид получали фторированием сульфамида в водном растворе. В кислой среде N,N-дифторсульфамид образует дифторамин, который и хлорируется при выделении. Выход хлордифторамина составлял 71%.

После конденсации эквимолекулярных количеств дифторамина и трет-бутилгипохлорита при температуре  $-142^{\circ}\text{C}$  и нагревания до комнатной температуры образуется хлордифторамина с количественным выходом [360]:



По данным Петри, хлордифторамина получается при хлорировании тетрафторгидразина. Реакция рассмотрена в гл. 4; как синтетический метод реакция интереса не представляет.

Хлордифторамина синтезируется из смеси тетрафторгидразина и дихлорида серы [361].

При фотолизе смеси  $\text{N}_2\text{F}_4$  и  $\text{SOCl}_2$  получается хлордифторамина с выходом 50% [231].

Описано получение хлордифторамина из  $\text{NF}_2\text{CFO}$ ,  $\text{KF}$  и  $\text{Cl}_2$  [362].

Несмотря на обилие реакций, позволяющих получать хлордифторамина, большинство из них не могут рассматриваться как препаративные методы. Все методы, основанные на использовании дифторамина, имеют чисто теоретический интерес, ибо взрывчатые свойства дифторамина вряд ли позволят использовать эти методы как препаративные или промышленные.

Следует также отметить, что важнейшим условием работы с хлордифтораминам является отсутствие влаги. Следы воды вызывают разложение хлордифторамина до тетрафторгидразина и способствуют также образованию хлористого нитрозила. Поэтому при эксплуатации хлордифторамина, синтезированного в водных растворах, возникнут неизбежные трудности.

Таким образом, в качестве препаративного метода получения хлордифторамина следует рекомендовать фторирование хлористого аммония.

### 5.3.5. Дихлорфторамина

Известны три реакции, ведущие к синтезу дихлорфторамина. Сукорник, Шталь и Гордон [363] впервые получили дихлорфторамина реакцией азиды натрия и монофтористого хлора:



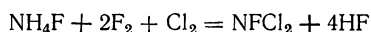
Выход составил 20%. Синтез требует строгого постоянства температуры, что трудно выполнимо при высокой экзотермичности реакции.

Панкратов и Соколов [310, 312] показали, что при фторировании хлористого аммония в отсутствие разбавителей, например фтористого натрия, синтезируется дихлорфторамин:



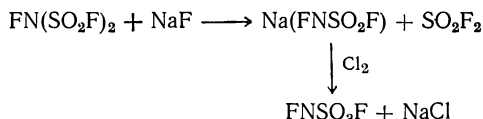
Выход составляет 37% при 50 °C и 5%-ной концентрации фтора во фтор-азотной смеси.

Второй метод, разработанный Панкратовым, Соколовым и Мирошниченко [309, 312], состоит в реакции смеси фтора и хлора с фтористым аммонием в присутствии фтористого натрия:

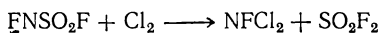


Реакция ведется при 50—60 °C, соотношении  $[\text{NH}_4\text{Cl}] : [\text{NaF}] = 1 : 5$  и концентрации фтора в фтор-азотной смеси 15%; выход  $\text{NFCl}_2$  составляет 32%.

Дихлорфторамин получается также в реакциях фтораиносульфурилфторида  $\text{FNSO}_2\text{F}$  [364]. Вещество получают реакцией



При дальнейшей обработке хлором образуется дихлорфторамин



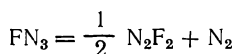
Реакция ведется при 25 °C в течение 3 дней, выход дихлорфторамина составляет 5—10%.

Все перечисленные процессы имеют серьезные недостатки и для препаративного получения дихлорфторамина непригодны. Поэтому дихлорфторамин все еще остается малодоступным веществом.

### 5.3.6. Дифтордиазины

Дифтордиазины получают по методу фторирования азида натрия, разработанному Панкратовым, Соколовым и Савенковой [293—296], а также Роески, Глемсером и Борманом [297].

По Панкратову и Соколову, реакция проводится при 35—45 °С, азид натрия разбавляется фтористым кальцием в соотношении 1 : 4, фтор азотом не разбавляется. Продукты реакции проходят через нагретый змеевик, где разлагается азид фтора, образовавшийся при фторировании:



Выход  $\text{N}_2\text{F}_2$  составляет 30%, в продуктах реакции имеется также трифторид азота. Роески не разбавляет азид натрия и ведет процесс при комнатной температуре с неразбавленным фтором. Выход дифтордиазинов составляет 34%. В условиях работы Роески трифторид азота не образуется. Согласно Роески, введение влаги и особенно фтористого водорода ведет к повышению выхода дифтордиазинов\*.

Кольбарн и Джонсон [29] установили, что при электролизе бифторида аммония образуются дифтордиазины в качестве побочных продуктов. Выход дифтордиазинов составляет 5—10% от количества газа, конденсированного в ловушке при —196 °С. Некоторые модификации процесса электролиза предложили Шмейсер и Сартори [365, 366], а также Клевер [342]. Известен патент Липскомба [367] на метод синтеза фтористого нитрозила, дифтордиазинов, трифторида азота, заключающийся в пропускании смеси окислов азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) и фторидов углерода или кремния или фтористого карбонила через зону высокой температуры (~1000 °С) с последующим резким охлаждением смеси (~100 °С). Выходы фторидов азота малы, практического интереса метод не представляет.

---

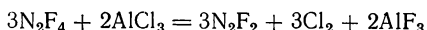
\* В экспериментах Панкратова и Соколова попадание в реактор следов влаги приводило к резкому снижению выхода дифтордиазинов и частым взрывам.

Липскомб [368] получил также патент на метод синтеза дифтордиазина из трифторида азота или тетрафторгидразина, которые реагируют, проходя зону высокой температуры.

Описаны методы получения дифтордиазинов из других фторидов азота — тетрафторгидразина и дифторамина.

Саусен [369] предложил метод синтеза дифтордиазинов реакцией тетрафторгидразина и карбониллов металлов (Fe, Co, Ni) при температуре 25—175 °С. Выход дифтордиазинов составляет 10—20% от сконденсированного (при —196 °С) газа.

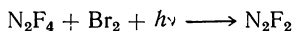
Харст и Каят [370] получили транс-изомер дифтордиазина реакцией тетрафторгидразина и треххлористого алюминия:



Процесс сопровождается восстановлением тетрафторгидразина до азота и фторида алюминия, а также разложением тетрафторгидразина с образованием трифторида азота и азота. Оптимальный выход транс-дифтордиазина, равный 45—48%, достигается при проведении реакции в протоке при давлении 15—20 мм рт. ст. и температуре —80 °С. Реакция интересна для понимания химии тетрафторгидразина, однако вряд ли применима как препаративный метод синтеза дифтордиазинов.

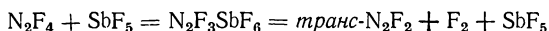
Энглин и Филатов [230] получили дифтордиазин при нагревании тетрафторгидразина над пентакарбониллом железа до 220 °С в статических условиях. Авторы сообщили о 90%-ном выходе дифтордиазинов. Метод нуждается в уточнении, ибо при столь высоких температурах дифтордиазины быстро разлагаются.

При фотолизе смеси тетрафторгидразина и брома также получается смесь изомеров дифтордиазина [371]



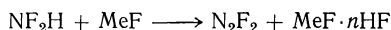
Выход  $\text{N}_2\text{F}_2$  достигает 70% при облучении смеси  $\text{N}_2\text{F}_4$  и  $\text{Br}_2$  состава 1 : 2 при 100 мм рт. ст. в течение 90 мин. Состав других продуктов реакции в работе [371] не сообщается; роль брома недостаточно ясна.

Транс-изомер дифтордиазина получается также при разложении гексафторантимоната трифторгидразония  $N_2F_3SbF_6$ , который синтезируется из тетрафторгидразина и пятифтористой сурьмы (см. гл. 6):



Поскольку дифтордиазин реагирует с пятифтористой сурьмой, как препаративный способ синтеза дифтордиазинов эта реакция вряд ли пригодна.

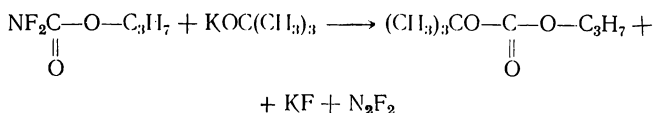
Известны методы синтеза дифтордиазинов из дифторамина. Лоутон и сотр. [240, 372] обнаружили способность дифторамина превращаться в дифтордиазины. При взаимодействии с дегидрофторирующими веществами — фторидами калия, рубидия, цезия протекает реакция:



В статических условиях при комнатной температуре дифторамин реагирует полностью над фтористым калием в течение 24 ч и на 35% — над фтористым рубидием в течение 16 ч. Дифторамин превращается на 87% при пропускании через слой фтористого рубидия при 120 °С.

Эта реакция может быть выполнена и иначе. Так, дифформочевина в щелочной среде выделяет дифтордиазины; максимальный выход составляет 30%. Существенным недостатком является увлажнение продуктов реакции, что затрудняет эксплуатацию дифтордиазинов.

Клопотек и Хоброк [348] получали дифтордиазины из изопропил-N,N-дифторкарбамата при взаимодействии его с *трет*-бутилатом калия:



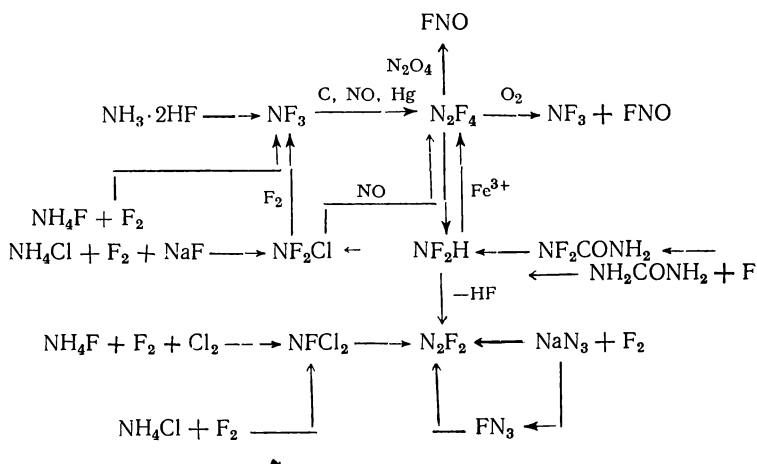
Изопропилдифторкарбамат растворяли в тетрахлорэтано и к охлажденному на ледяной бане раствору медленно прибавляли бутилат калия. Сразу же началась реакция, которая приводила к количественному образованию дифтордиазинов в виде смеси транс-



и цис-изомеров в соотношении 3 : 1 с 99% -ным выходом определяется также фторид калия.

Как препаративные методы рассмотренные реакции имеют серьезные недостатки. Для препаративных целей следует рекомендовать реакцию Панкратова, Соколова и Роески. Однако работа с токсичным азидом натрия и возможные взрывы делают этот метод недостаточно удобным. Метод Клопотюка и Хоброка нуждается в более детальном анализе. Таким образом, доступный препаративный и технологический метод получения дифтордиазиноов пока не разработан.

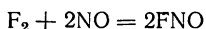
На приведенной ниже схеме суммированы методы получения фторидов азота [14]. Жирной стрелкой выделены основные методы, рекомендуемые для синтетических целей. Схема показывает также взаимные переходы между фторидами азота, например дифторамина в тетрафторгидразин, дифтордиазин, хлордифторамина, хлордифторамина в тетрафторгидразин, трифторид азота и т. д.



### 5.3.7. Фтористый нитрозил и фтористый нитрил

Фтористый нитрозил может быть получен различными методами — фторированием окиси азота, окислением тетрафторгидразина, разложением фторнитрозильных комплексов. По-видимому, наиболее простым

препаративным методом следует считать взаимодействие окиси азота и фтора:

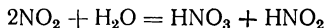
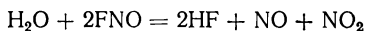


Реакцию впервые осуществили Руфф, Менцель и Нейманн [5]. Реакция легко протекает при смешении реагентов в широком интервале температур. Руфф рекомендует применять для синтеза избыток окиси азота. Однако наш опыт дает основание считать, что более чистый продукт получается при избытке фтора.

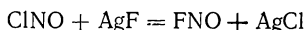
Реакция NO с F<sub>2</sub> сильно экзотермична,  $\Delta H_{298}^\circ = -74,8$  ккал/моль. Изобарный потенциал  $\Delta G_{298}^\circ = -65,6$  ккал/моль; высокое отрицательное значение  $\Delta G$  указывает на возможность протекания реакции в широком интервале температур.

Осуществить препаративный синтез чистого фтористого нитрозила оказалось непросто. В стеклянной и кварцевой аппаратуре фтористый нитрозил взаимодействует с окисью кремния; выделяющийся кислород окисляет окись азота до двуокиси, с которой фтор реагирует с образованием фтористого нитрила. При проведении синтеза в металлических реакторах фтористый нитрозил фторирует металл; фториды многих металлов образуют с FNO фторнитрозильные комплексы. В качестве материала реактора следует рекомендовать никель, причем реактор должен быть предварительно обработан фтором и фтористым нитрозилом. В таком никелевом баллоне фтористый нитрозил можно синтезировать путем конденсации при  $-196^\circ\text{C}$  окиси азота и фтора, взятого в избытке, и последующего медленного отогревания баллона.

При синтезе особое внимание следует обратить на отсутствие следов влаги; в противном случае в продуктах реакции обнаруживается нитрат фтора — сильно взрывчатое вещество, которое получается, вероятно, в результате следующих реакций:



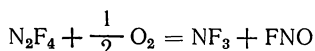
Исторически первым методом синтеза фтористого нитрозила было фторирование хлористого нитрозила фтористым серебром, выполненное Руффом [2]:



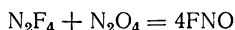
Выход вещества составлял 5%. Нет сомнения, что метод может быть усовершенствован, и при применении других фторирующих реагентов выход фтористого нитрозила можно повысить.

Известен ряд методов получения аддуктов фтористого нитрозила с фтористым водородом в реакциях фтористого водорода с  $\text{ClNO}$ ,  $\text{NOAlCl}_4$ , смесью  $\text{NO}$  и  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$  (см. гл. 4).

Фтористый нитрозил всегда образуется при окислении фторидов азота, например тетрафторгидразина:



Реакция тетрафторгидразина с четырехокисью азота

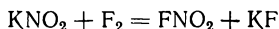


(см. гл. 4) может использоваться как синтетический метод [224]. Для этих целей тетрафторгидразин следует сконденсировать на твердую четырехокись азота и медленно (во избежание взрыва) отогреть до комнатной температуры. Поскольку фтористый нитрозил не реагирует с тетрафторгидразином, удобнее применять избыток последнего.

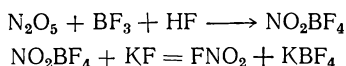
Известен американский патент [373], по которому фтористый нитрозил синтезируется из 90%-ной азотной кислоты, фторида металла и пятиокси фосфора, при этом  $\text{HNO}_3$  берется в избытке.

Фтористый нитрил проще получать реакцией фтора с двуокисью азота, впервые описанной Руффом [5]. Реакция экзотермична;  $\Delta H_{298}^\circ = -27,05$  ккал/моль;  $\Delta G_{298}^\circ = -14,01$  ккал/моль. Экспериментально метод подобен синтезу фтористого нитрозила.

Муассан [1], впервые получивший фтористый нитрил, писал о синтезе вещества из окиси азота и фтора; однако, вероятно, он работал с окисью, загрязненной двуокисью азота. Известен метод синтеза путем фторирования нитрита [374]

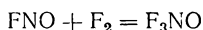


Шмейссер [375] запатентовал метод синтеза, заключающийся в разложении при 200 °С фторнитрильных солей бора или кремния в присутствии фтористого натрия. Соли получают из пятиоксида азота, фторида бора или кремния и фтористого водорода:



### 5.3.8. Окситрифторид азота

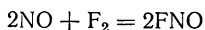
Окситрифторид азота (или окись трифторамина)  $\text{F}_3\text{NO}$  был получен Бартлетом и Битоном [11]; при простом смешении окиси азота и фтора при  $-196^\circ\text{C}$  протекает наряду с основным процессом побочная реакция



Очевидно, что еще и до Бартлета многие химики смешивали окись азота с фтором. Все они должны были получать одно и то же — фтористый нитрозил с небольшой примесью окситрифторида азота. Однако лишь Бартлет в 1966 г. распознал эту примесь как новое вещество.

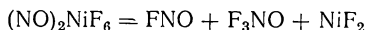
В работе Бартлста и Битона [11] изложено три способа получения  $\text{F}_3\text{NO}$ .

Реакция между окисью азота и фтором при  $-96^\circ\text{C}$  приводит лишь к весьма небольшим выходам окситрифторида азота; вероятно, вещество получается в результате экзотермической реакции



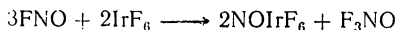
При нагревании смеси  $\text{FNO}$  и  $\text{F}_2$  до  $220^\circ\text{C}$  при 15 *атм* также синтезируется окситрифторид азота с малым выходом.

Пиролиз комплекса  $(\text{NO})_2\text{NiF}_6$  в атмосфере фтора при  $350^\circ\text{C}$  передается уравнением:



Комплекс получается при нагревании  $\text{NO}$ ,  $\text{F}_2$  и  $\text{NiF}_2$  до  $150\text{--}200^\circ\text{C}$ .

Бартлет фторировал фтористый нитрозил мощным фторирующим реагентом — гексафторидом иридия:



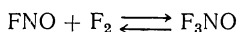
Реагенты смешивали при  $-196^{\circ}\text{C}$  нагревали до комнатной температуры; в описанном в работе [11] опыте выход составил 75% по исходному FNO.

Аналогично протекает реакция с гексафторидом платины [376, 377].

В работах Фокса [12] окситрифторид азота синтезируется в низкотемпературном разряде. Вещество получалось с выходом 10—15% при действии разряда (напряжение 5000 *с*, сила тока 30 *ма*) на эквимолекулярную смесь  $\text{NF}_3$  и  $\text{O}_2$  при  $-196^{\circ}\text{C}$  в протоке. Производительность установки составляла 0,3 *г* вещества в 1 *ч*.

В разряде окситрифторид азота можно получать из других реагентов, образующих в ходе превращений трифторид азота и кислород. Так, имеются патенты на синтез  $\text{F}_3\text{NO}$  в низкотемпературном разряде из  $\text{NF}_3$  и  $\text{OF}_2$  [378],  $\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2$  и  $\text{O}_2$  [13, 379]. Методика этих работ [13, 378] аналогична методике Фокса [12].

Имеются патенты на синтез окситрифторида азота фторированием фтористого нитрозила [380, 381]:



Реакция равновесна. Равновесие смещается в сторону окситрифторида азота при повышении давления и понижении температуры; однако нагревание необходимо для протекания реакции. Синтез проводится под давлением 140—420 *атм* и температуре 150—400  $^{\circ}\text{C}$ . Выход составляет 97—98%

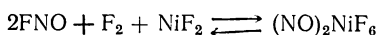
Метод лишь кажется простым; работа с исключительно агрессивным фтористым нитрозилом при столь высоких давлениях и температурах очень тяжела.

Окситрифторид азота можно синтезировать при фотохимическом инициировании реакции между фтористым нитрозилом и фтором [382, 383]. Процесс ведется в нормальных условиях; после 2—6 *ч* фотолиза достигается выход 8—10%. Поскольку окситрифторид азота не поглощает свет (см. гл. 2), реакция не может быть обратимой; ясно, что в этом случае выход пропорционален интенсивности света.

Лоутон и сотр. [383] синтезировали окситрифторид азота на основе дифторамина. Вещество получалось при взаимодействии комплекса  $\text{NF}_2\text{H} \cdot \text{MeF}$ , где  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ , со смесью  $\text{ClF}_3$  и  $\text{ClO}_2$ . Выход по дифторамину составил 35%.

Однако все перечисленные методы непригодны для препаративного получения вещества. Основная трудность заключается в коррозионных свойствах фтористого нитрозила. Это выражается прежде всего в том, что вся запорная арматура, даже никелевая, быстро забивается комплексами фтористого нитрозила. Ремонт установки связан с ее разгерметизацией и попаданием атмосферной влаги, после чего требуется длительная и тщательная пассивация. Учитывая большой интерес, который представляет  $F_3NO$  как синтетический реагент, поиски удобного препаративного метода вполне понятны.

В опытах Каграманова и Панкратова [285] метод Бартлета применялся для наработки окситрифторида азота. Комплекс синтезировался из окиси азота и фтора в никелевом реакторе, заполненном безводным фторидом никеля. Реакция



проходила количественно при  $200^\circ C$  при мольном соотношении  $[FNO] : [F_2] = 2 : 1$ . Реакция обратима при  $200^\circ C$ , равновесие полностью сдвинуто в сторону комплекса, при более высоких температурах наблюдается обратная реакция. Окситрифторид азота образуется при  $300^\circ C$  в результате взаимодействия фтора и гексафторникелната нитрозила. При этой температуре протекает также разложение комплекса.

Оптимальные условия для синтеза окситрифторида азота — давление фтора 20 атм, температура  $300^\circ C$ , время контакта 3 ч; выход составляет 8% в расчете на окись азота или фтористый нитрозил и 100% в расчете на конвертированный фтористый нитрозил. Непрореагировавший фтористый нитрозил превращается при охлаждении в  $(NO_2)NiF_6$  и вновь может быть использован для синтеза окситрифторида азота.

Из всех методов синтеза окситрифторида азота следует отдать предпочтение методу Бартлета. Однако метод имеет серьезные недостатки и труден для препаративного получения окситрифторида азота. Поиски надежного процесса должны, вероятно, идти по пути исключения высокотемпературных реакций фтористого нитрозила.

СОЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ ФТОРАЗОТНЫЕ  
КАТИОНЫ

Общая особенность фторидов азота заключается в их способности к элиминированию иона фторида при взаимодействии с сильными льюисовыми кислотами, ведущем к образованию солей с фторазотными катионами. Для реакции предложен термин дефторидирование [384].

Дефторидирование известно для следующих фторидов азота:  $\text{NF}_3$ ,  $\text{N}_2\text{F}_2$ ,  $\text{N}_2\text{F}_4$ ,  $\text{FNO}$ ,  $\text{FNO}_2$ ,  $\text{F}_3\text{NO}$ . При этом образуются соли, содержащие катионы  $\text{NF}_4^+$ ,  $\text{N}_2\text{F}^+$ ,  $\text{N}_2\text{F}_3^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{F}_2\text{NO}^+$

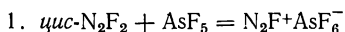
Реакция дефторидирования имеет большое значение в химии фторидов азота, так как приводит к образованию новых веществ — солей с фторазотными катионами. Механизм реакции дефторидирования и химические свойства солей пока еще не исследованы. По нашему мнению, химия солей фторазотных катионов представляет собой один из наиболее интересных разделов химии фторидов азота. Этот интерес определяется прежде всего высокой фторирующей способностью фтора во фторазотном катионе, а также важностью разработки общей проблемы стабильности солей, состоящих из фторазотных катионов и анионов, не являющихся сильными льюисовыми кислотами.

Наконец, важно то, что дефторидирование фторидов азота следует, вероятно, рассматривать как частный случай реакции дефторидирования, которая, по мнению автора, представляет собой общее свойство фторидов [384].

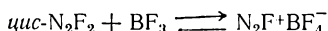
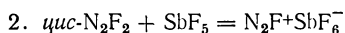
К сожалению, химия солей с фторазотными катионами представляет собой наименее изученный раздел химии фторидов азота.

Впервые о синтезе солей с катионом фтордиазония сообщили Мей и Юнг [263]. Их работа открыла путь исследованиям по синтезу солей с другими фторазотными катионами.

После отогревания до комнатной температуры смеси *цис*-дифтордиазина и пятифтористого мышьяка, сконденсированной при  $-196^{\circ}\text{C}$ , Мей и Юнг обнаружили белое твердое вещество, которое представляло собой продукт реакции:



В этих же условиях транс-изомер не реагирует с пятифтористым мышьяком. Роески, Глемсер и Борман [266], [385], Панкратов и Савенкова [386], Руфф [387] синтезировали гексафторантимонат фтордиазония  $\text{N}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ , а Панкратов и Савенкова получили тетрафторборат фтордиазония  $\text{N}_2\text{F}^+\text{BF}_4^-$  [388]. Последние две соли синтезировались по реакциям, аналогичным реакции 1:



Роески отогревал до комнатной температуры смесь *цис*-дифтордиазина и пятифтористой сурьмы, сконденсированную при температуре жидкого воздуха; при этом давление дифтордиазина не должно было превышать 150 мм рт. ст. Панкратов и Савенкова наблюдали, что при обогривании смеси до комнатной температуры при давлении дифтордиазинов в несколько атмосфер имели место взрывы. Поэтому они отогревали смесь до температуры не выше  $-5^{\circ}\text{C}$ ; давление дифтордиазина составляло после отогрева 15 атм. Реакция 2 проходит в избытке пятифтористой сурьмы с полным превращением дифтордиазина.

Руфф [387] применял методику, аналогичную методике Роески. В отличие от других исследователей Руфф пришел к выводу, что оба изомера дифтордиазина реагируют с пятифтористой сурьмой.

Синтезированные Меем, Роески, Пакратовым и Руффом соли фтордиазония представляют собой белые



кристаллические вещества; гексафторарсенат имеет плотность  $2,6 \text{ г/см}^3$  при  $25^\circ\text{C}$ .

Гексафторарсенат и гексафторантимонат фтордiazония термически стабильны, гексафторарсенат фтордiazония разлагается, не плавясь, при  $150^\circ\text{C}$  и сублимируется в вакууме при  $75^\circ\text{C}$ ; гексафторантимонат сублимируется при температуре около  $90^\circ\text{C}$  и, по данным Роески, разлагается с выделением азота при  $300^\circ\text{C}$ . По Руффу разложение с выделением *цис*-дифтордiazина наблюдалось при  $200^\circ\text{C}$ .

Хотя, согласно Руффу, для синтеза соли можно применять оба изомера, при разложении образуется только *цис*-изомер. Вероятно, это объясняется сдвигом равновесия в сторону *цис*-изомера. При столь высоких температурах, при которых разлагается соль дiazония, равновесие смеси изомеров (см. гл. 5) должно устанавливаться очень быстро.

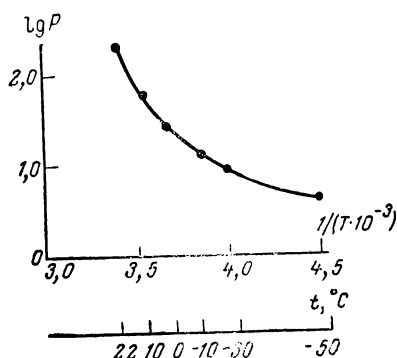
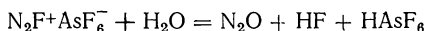


Рис. 18. Давление паров тетрафторбората фтордiazония [388].

Тетрафторборат фтордiazония термически не стабилен; при комнатной температуре вещество разлагается с образованием дифтордiazина и трехфтористого бора, что указывает на равновесный характер реакции 3. Из температурной зависимости давления паров вещества и продуктов его разложения, представленной на рис. 18, следует, что разложение вещества начинается при температуре около  $-5^\circ\text{C}$ .

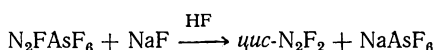
Все соли фтордiazония крайне гигроскопичны. По Мю и Юнгу гидролиз передается стехиометрическим уравнением:



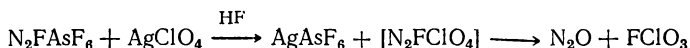
Чрезвычайно высока фторирующая способность солей [387], [388]. По мнению Руффа, соли фтордiazония гораздо агрессивнее солей трифторгидразония  $\text{N}_2\text{F}_3^+$

По-видимому, особенно агрессивен тетрафторборат фтордиазония. Гексафторантимонат энергично реагирует с нитрометаном, нитробензолом, четыреххлористым углеродом, фреонами, двуокисью серы (образуются  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SO}_2 \cdot \text{SbF}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ), в жидком фтористом водороде нерастворим или растворим весьма плохо. Растворитель для него подобрать не удалось, поскольку со всеми веществами он реагирует.

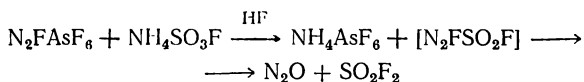
Гексафторарсенат при комнатной температуре растворим во фтористом водороде. Мей и Юнг провели реакцию с фтористым натрием в растворе фтористого водорода:



Попытки, предпринятые Меем и Юнгом для осуществления других обменных реакций, оказались безуспешными. Так, в результате реакции с перхлоратом серебра образуется не перхлорат фтордиазония, а продукты его распада:



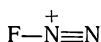
Аналогично протекает реакция с фторсульфатом аммония:



Соли фтордиазония ведут себя в этих реакциях как мощные фторирующие реагенты, действие которых формально заключается во внутримолекулярном замещении атома кислорода в анионе фтором.

Ионная структура солей фтордиазония установлена Меем и Юнгом на основании анализа данных ИК-спектров, спектров ЯМР и рентгенограмм, а также на основании реакций, в частности реакции с фтористым натрием.

Для катиона фтордиазония предложена структура



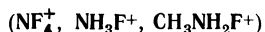
Рентгенограммы гексафторарсената фтордиазония почти идентичны рентгенограмме гексафторарсената

нитрония. Это говорит о том, что катионы фтордиазония и нитрония, являющиеся изоэлектронными, геометрически сходны. Подобно нитроний-катиону, катион фтордиазония является линейным. По-видимому, аналогия между катионами фтордиазония и нитрония объясняется тем, что состояние азота в нитроний- и фтордиазоний-катионе одинаково.

В ИК-спектре солей фтордиазония валентное колебание связи  $N \equiv F$  находится в области  $1040\text{—}1060\text{ см}^{-1}$  ( $1040\text{ см}^{-1}$  [388],  $1054\text{ см}^{-1}$  [387],  $1060\text{ см}^{-1}$  [385] для  $N_2FSbF_6$  и  $1050\text{ см}^{-1}$  [263] для  $N_2FA_sF_6$ ).

Хотя реакции солей фтордиазония изучены далеко не полностью, мощное фторирующее действие солей фтордиазония может сделать эти вещества важными фторирующими реагентами.

## 6.2. СОЛИ ФТОРАММОНИЯ

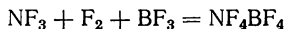


В 1966 г. две группы американских химиков одновременно сообщили, что трифторид азота, реагируя с фтором и сильной льюисовой кислотой ( $SbF_5$  или  $AsF_5$ ), образует соль с неизвестным ранее катионом  $NF_4^+$  [389, 390]. Тольберг, Ревик и др. [390] провели реакции



Последнюю реакцию осуществили также Гвертин, Кристи и др. [389] в электрическом разряде.

Росоловский и Синельников синтезировали тетрафторборат перфторамония [391]:



Вопрос о существовании солей перфторамония предварительно оценивался теоретически. Так, Прейс [392] на основании расчетов потенциала ионизации катиона  $NF_4^+$  пришел к выводу, что соли с этим катионом не могут существовать в виде кристаллических соединений. Вильсон [393] рассчитал энтальпию образования перфторамолийного катиона; на основании большой величины энтальпии ( $+240\text{ ккал/моль}$ )

он решил, что фторид, перхлорат и сульфит перфтораммония не могут существовать и только тетрафторборат может быть стабильным при температурах ниже  $-120^{\circ}\text{C}$ . Правда, Вильсон не рассматривал антимонат и арсенат перфтораммония.

Тольберг и др. [390, 394] открыли соли с перфтораммонийным катионом, исследуя свойства системы  $\text{NF}_3\text{—F}_2\text{—SbF}_5\text{—HF}$ . Они показали, что гексафторантимонат перфтораммония образуется в результате взаимодействия компонентов как в системе  $\text{NF}_3$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{HF}$ , так и в системе  $\text{NF}_3$ ,  $\text{F}_2$  и  $\text{SbF}_5$ .

В первом случае синтез проводили в течение двух-трех дней при  $200^{\circ}\text{C}$ , общем давлении в сосуде  $185\text{ атм}$  и молярном соотношении  $[\text{F}_2] [\text{NF}_3] [\text{SbF}_5] [\text{HF}] = 1 \ 1 \ 1 \ 5$ . Превращение трифторида азота составляло  $40\%$ , однако фтора расходуется значительно больше из-за фторирования стенок реактора. Продукт реакции представлял собой перфторантимонат тетрафтораммония, содержавший  $25\%$  перфторантимоната никеля.

В отсутствие фтористого водорода процесс протекает аналогично. Синтез ведется при  $200^{\circ}\text{C}$  в течение  $50\text{ ч}$  и молярных соотношениях  $[\text{NF}_3] [\text{F}_2] [\text{SbF}_5] = 9 \ 13 \ 7$ . Конверсия трифторида азота также достигала  $40\%$ . При  $100^{\circ}\text{C}$  и тех же условиях конверсия  $\text{NF}_3$  составляет  $11\%$ . В этом случае получается более чистый продукт, содержащий до  $95\%$  соли перфтораммония.

По Тольбергу продукт реакции представляет собой смесь перфторантимонатов состава  $\text{NF}_4\text{Sb}_2\text{F}_{11}$  и  $\text{NF}_4\text{Sb}_3\text{F}_{16}$ . Гексафторантимонат перфтораммония получается из этих солей нагреванием их в вакууме при  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 3 дней.

Гексафторарсенат тетрафтораммония получали при нагревании смеси  $\text{NF}_3$ ,  $\text{F}_2$  и  $\text{AsF}_5$  в течение  $260\text{ ч}$  при  $125^{\circ}\text{C}$  и давлении  $140\text{ атм}$  [394]. Выход продукта по трифториду азота составил  $12\%$ .

Гвертин, Кристи и Павлач [389, 395] синтезировали гексафторарсенат тетрафтораммония в тлеющем разряде. Синтез проводили в проточной циркуляционной системе при молярном соотношении  $[\text{NF}_3] [\text{F}_2] : [\text{AsF}_5] = 1 \ 2 \ 1$ . Разрядную трубку охлаждали до  $-78^{\circ}\text{C}$ , давление составляло  $80\text{ мм рт. ст.}$ , на-

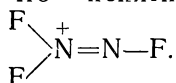
пряжение 15 кв. Выход продукта не указан, но сообщается, что 1 г вещества накапливался приблизительно за 40 ч. Тетрафторборат перфтораммония синтезировали по аналогичной методике [391].

Условия синтеза солей перфтораммония, сообщенные Тольбергом, более предпочтительны для препаративных целей по сравнению с условиями синтеза в разряде.

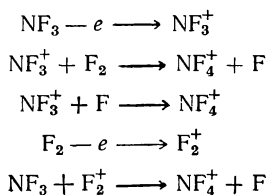
Наряду с методами Тольберга и Гвертина гексафторарсенат перфтораммония можно получить фторированием соли  $N_2F_3^+AsF_6^-$ , образуемой тетрафторгидразинном и пятифтористым мышьяком [396]:



Подробности метода не сообщаются. Реакция проводится при 115 °С. Однако выход весьма мал — 5%, что понятно для катиона, имеющего структуру

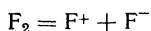


Механизм синтеза солей перфтораммония не выяснен. Гвертин и Павлач [389] считают, что  $NF_4^+$  образуется в результате взаимодействия положительно заряженных ионов, возникающих в разряде:



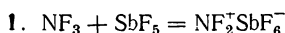
Какие-либо экспериментальные доводы в пользу таких представлений отсутствуют. Однако если этот механизм действительно отражает процессы в разряде, то он не объясняет термического синтеза солей тетрафтораммония.

Для объяснения термического синтеза Гвертин и Павлач выдвинули предположение о гетеролитической диссоциации фтора:



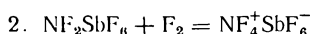
Они считают, что в присутствии  $\text{NF}_3$  и  $\text{SbF}_5$  возможен гетеролиз фтора. Несмотря на отсутствие экспериментальных доказательств гетеролитического распада фтора, Гвертин и Павлач излагают эти представления и в работе [398]. Пожалуй, единственное обоснование такой точки зрения — большое желание химиков осуществить гетеролитический распад молекулы фтора.

Вероятно, более оправдано иное объяснение реакции. Под действием мощных акцепторов фторид-иона, какими являются  $\text{SbF}_5$  и  $\text{AsF}_5$ , весьма вероятно дефторидирование трифторида азота:



Дефторидирование характерно для фторидов азота, в том числе и для трифторида азота, у которого один атом фтора более активен по сравнению с двумя другими. Однако для дефторидирования трифторида азота требуется активация. При температурах выше  $100^\circ\text{C}$ , т. е. в условиях, в которых протекает реакция 1, соединение  $\text{NF}_2\text{SbF}_6$  может разлагаться на  $\text{NF}_3$  и  $\text{SbF}_5$ .

Более стабильна соль тетрафтораммония. Эта соль может получаться в реакции:

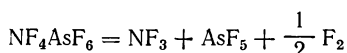


Поэтому процесс получения солей перфтораммония может передаваться стадиями 1 и 2.

Гексафторантимонат, гексафторарсенат и тетрафторборат перфтораммония представляют собой белые кристаллические вещества. По данным рентгенографического анализа, гексафторарсенат тетрафтораммония имеет кристаллическую структуру, сходную со структурой  $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$ , элементарная ячейка имеет параметры:  $a = 7,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,73 \text{ \AA}$ . Из измерений плотности следует, что элементарная ячейка содержит 2 молекулы  $\text{NF}_4\text{AsF}_6$ . Кристаллы тетрафторбората относятся к кубической сингонии, параметр  $a = 7,53 \text{ \AA}$ .

Соли высоко стабильны термически. В высоком вакууме распад  $\text{NF}_4\text{AsF}_6$  начинается при  $50^\circ\text{C}$ . Дифференциальный термический анализ фиксирует начало распада при  $270^\circ\text{C}$ .

Распад, вероятно, передается уравнением:



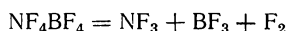
хотя заключение о таком протекании реакции основано лишь на масс-спектрометрическом определении осколков молекул  $\text{NF}_3$  и  $\text{AsF}_5$ .

Гексафторантимонат тетрафтораммония термически устойчив при температуре до 200 °C [394], но быстро разлагается при 300 °C:

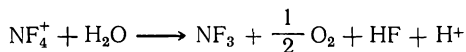


Такая схема реакции предложена потому, что  $\text{NF}_3$  и  $\text{F}_2$  были обнаружены в эквимолекулярном соотношении; однако  $\text{SbF}_5$  был найден лишь в небольших количествах.

Высокой стабильностью обладает также тетрафторборат перфтораммония. На рис. 19 представлена термограмма вещества по данным [391]. При нагревании вещество распадается в твердой фазе без плавления. Эндотермический эффект при 220—230 °C обратим; он воспроизводится при охлаждении вещества, нагретого до температуры не выше 235—240 °C. По-видимому, этот эффект связан с переходом вещества в другую кристаллическую форму. Разложение вещества начинается непосредственно после фазового превращения. На кривой 3, соответствующей газовой выделению, начало разложения тетрафторбората перфтораммония приходится на 240 °C. Второй эндотермический эффект при 240—350 °C соответствует разложению вещества. Все продукты разложения газообразны; на основании анализа продуктов реакции процесс можно записать в виде



Соли весьма гигроскопичны, гидролиз передается стехиометрическим уравнением



Гвертин [395] масс-спектроскопически обнаружил в продуктах гидролиза  $\text{NF}_4\text{AsF}_6$  большие количества

окислов азота ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ). Это противоречит данным Тольберга и Росоловского по гидролизу гексафторантимоната и тетрафторбората. Трудно объяснить столь большое различие в результатах тем, что авторы работали с разными солями тетрафтораммония.

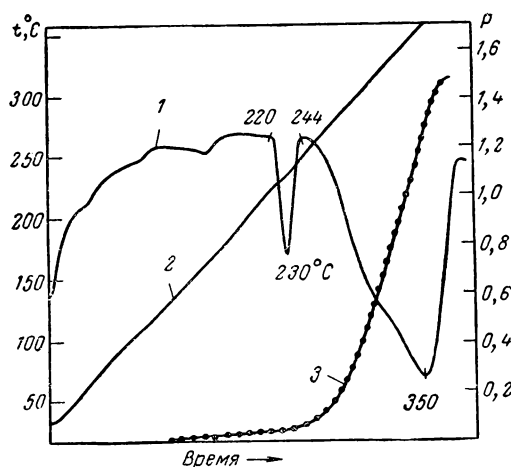


Рис. 19. Термограмма тетрафторбората перфтораммония [391]: 1 — зависимость дифференциальной температуры от времени; 2 — зависимость интегральной температуры от времени; 3 — зависимость давления газа от времени.  $P$  выражает отношение числа молей газа ( $\text{NF}_3 + \text{O}_2$ ) к числу молей  $\text{NF}_4\text{BF}_4$ .

Антимонат и арсенат тетрафтораммония весьма хорошо растворимы в жидком фтористом водороде. По Тольбергу [394], растворимость  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$  в  $\text{HF}$  необычайно высока: 2,6 г вещества на 1 г  $\text{HF}$ . Растворимость  $\text{NF}_4\text{AsF}_6$  составляет 1,2 г на 1 г  $\text{HF}$ . Поскольку перфторантимонаты никеля, содержащиеся в основном продукте в виде примесей, во фтористом водороде почти не растворяются, соли перфтораммония можно очищать путем растворения в  $\text{HF}$ .

Некоторые сведения о структуре гексафторарсената перфтораммония сообщают Кристи и др. [399]. Авторы измерили колебательные спектры (ИК и КР), спектр ЯМР твердой соли и ее раствора во фтористом водороде. К перфтораммонийному катиону отнесены частоты в ИК-спектре (в  $\text{см}^{-1}$ ): 1159 (сильн.), 611 (средн.). В спек-



тре комбинационного рассеяния к катиону отнесены частоты: 813 (средн.), 625 (слаб.) и 488 (слаб.). Частоты при 813  $\text{см}^{-1}$  авторы [391] относят к симметричному валентному колебанию  $\text{N}-\text{F}$

В спектре раствора соли во фтористом водороде также была обнаружена слабая частота при 815  $\text{см}^{-1}$ . Полосы — 709 (оч. сильн.) и 406 (средн.), отнесенные к аниону  $\text{AsF}_6^-$ , соответствуют частотам колебаний аниона  $\text{AsF}_6^-$  в других солях.

На основании спектральных данных, высокой термической стабильности вещества и его кристаллической структуры авторы [399] делают вывод, что исследуемое соединение действительно имеет структуру соли  $\text{NF}_4\text{AsF}_6$ .

ИК-спектр  $\text{NF}_4\text{BF}_4$  [391] интерпретируется как спектр вещества, состоящего из двух тетраэдрических ионов  $\text{NF}_4^+$  и  $\text{BF}_4^-$ . К катиону отнесены частоты 1160 и 611  $\text{см}^{-1}$ , совпадающие с частотами катиона в  $\text{NF}_4\text{AsF}_6$ .

Тетрафторборат перфтораммония представляет собой аномально стабильное вещество. Соединение отличается высокой симметрией. Вещество построено из двух тетраэдрических изоэлектронных ионов (по 42 электрона в катионе и анионе). Оба иона имеют высокую внутреннюю симметрию. Эти ионы изоэлектронны таким высокостабильным соединениям, как  $\text{CF}_4$ ,  $\text{F}_3\text{NO}$ .

Ориентировочно энтальпию образования  $\text{NF}_4\text{BF}_4$  можно считать равной —380 ккал/моль [391].

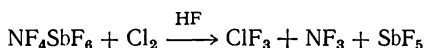
Химическое поведение солей перфтораммония систематически не изучалось; в литературе сообщаются лишь отдельные сведения [394].

Соли активно взаимодействуют с галогенидами металлов, они реагируют со стеклом, при этом выделяются  $\text{NF}_3$  и  $\text{SF}_4$ .

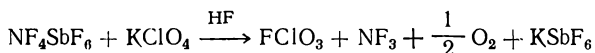
Тетрафторборат перфтораммония взрывает при контакте со спиртом и бензолом, а с гексаном и четыреххлористым углеродом медленно реагирует [391].

Предварительные исследования химических свойств гексафторантимоната перфтораммония выполнили Панкратов и Аханщикова. По их данным, соединения перфтораммония обладают мощным фторирующим действием, существенно превышающим фторирующую

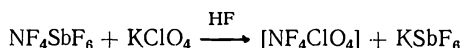
способность фтора и фторидов. Особенно легко протекают реакции в растворах фтористого водорода. Так, перфторантимонат тетрафтораммония энергично фторирует элементарный хлор:



Если фторирование хлора элементарным фтором с образованием  $\text{ClF}_3$  наступает при температурах 150—200 °С, то фторирование перфтораммонийной солью в растворе фтористого водорода наблюдается уже при комнатных температурах. Энергично протекает также реакция с перхлоратом калия в растворе фтористого водорода



Процесс можно понять либо как фторирование перхлората перфтораммонийным катионом (в этом случае  $\text{KSbF}_6$  представляет собой продукт взаимодействия  $\text{KF}$  и  $\text{SbF}_5$ ), либо как обменную реакцию



заканчивающуюся разложением перхлората перфтораммония:



Тетрафтораммонийные соли могут представить интерес для синтеза как мощные фторирующие реагенты.

Соли с фтораммонийным катионом  $\text{NH}_3\text{F}^+$  синтезировали Гракаукас, Реманик и Баум [400].

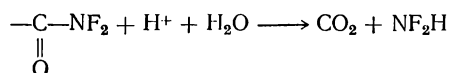
Авторы [400] фторировали водные растворы карбаматов  $\text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2$ . В зависимости от условий фториро-

вания образуются либо только N,N-дифторкарбамат,

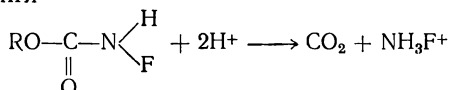
либо N-фторкарбамат  $\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{C}-\text{OR} \\ \diagdown \\ \text{F} \end{array}$ , наряду с дифтор-

карбаматом [401]. Известно, что кислотный гидролиз

дифторпроизводных (как мочевины, так и карбаматов) ведет к получению дифторамина:

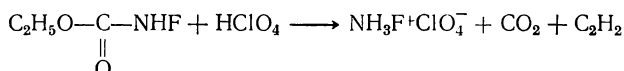


Аналогично при гидролизе монофторкарбамата были получены соли с новым катионом — катионом фтораммония



Гракаукас синтезировал перхлорат фтораммония  $\text{NH}_3\text{F}^+\text{ClO}_4^-$  и метилсульфонат фтораммония  $\text{NH}_3\text{F}^+\text{SO}_3\text{CH}_3^-$ . В растворе образовывались также бисульфаты фтораммония  $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HSO}_4^-$  и метилфтораммония  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{F}^+\text{HSO}_4^-$ , которые разлагались при выделении из воды индивидуального вещества.

Перхлорат фтораммония получался при действии на N-фторкарбамат 70%-ной хлорной кислотой:



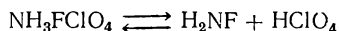
Реакцию проводили при 68 °С, избыток хлорной кислоты отгоняли, перхлорат выпадал в осадок; его отфильтровывали и выделяли в виде индивидуального, но загрязненного вещества. Перхлорат фтораммония обладает высокой летучестью, поэтому аналитически чистое вещество получали путем возгонки при 46 °С и давлении 0,02 мм рт. ст.

Идентификация вещества сделана на основании его ЯМР-спектра, который снимался в серной кислоте, ацетонитриле и этилацетате. Метилсульфонат фтораммония также идентифицировался по ИК-спектру, для вещества найдены интенсивные частоты 1040, 1060, 1040—1220  $\text{см}^{-1}$ . Гракаукас не анализирует данные ЯМР- и ИК-спектров и основное доказательство структуры, вероятно, видит в химических превращениях фтораммонийного катиона.

Перхлорат фтораммония представляет собой белое, твердое, сильно гигроскопичное вещество. На воздухе

быстро разлагается, вероятно, за счет гидролиза. По данным дифференциально-термического анализа перхлорат разлагается при 104—105 °С, при этой же температуре вещество плавится. Вещество чувствительно к удару (чувствительность близка к чувствительности гексогена). При комнатных температурах вещество хранилось несколько месяцев без разложения в тефлоновых или пассивированных никелевых емкостях.

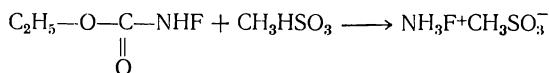
Перхлорат не растворим в углеводородах, хлорпарафинах и растворяется в эфирах, нитрилах, нитроалканах, моноглиме, тетрагидрофуране, серной кислоте, ацетонитриле. Растворы вещества во всех растворителях, содержащие до 30—50 и выше процентов перхлората, оказались нестабильными. Гракаукас предполагает, что в органических растворителях вещество диссоциирует:



Эта же реакция, по мнению Гракаукаса, обуславливает и высокую летучесть соли. Это мнение следует считать спорным, так как продукт предполагаемой диссоциации — фторамин — не известен.

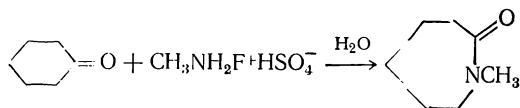
При добавлении диоксана к раствору вещества в тетрагидрофуране образовывался аддукт перхлората с диоксаном состава 1 : 1, который плавился с разложением при 100—103 °С.

Метилсульфонат фтораммония  $\text{NH}_3\text{F}^+\text{SO}_3\text{CH}_3^-$  получали из N-фторкарбамата и метилсерной кислоты при 90 °С.

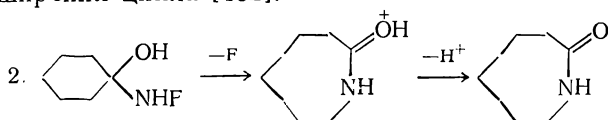


Соль высаживали из раствора эфиром. Вещество разлагалось и плавилось при 103—105 °С.

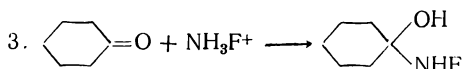
Соли фтораммония обладают способностью присоединяться по карбонильной связи. При взаимодействии циклогексанона с сернокислотным раствором бисульфата метилфтораммония образовывался N-метилкапролактам:



Для циклических фториминов известна реакция расширения цикла [402]:



Поэтому реакцию получения N-метилкапролактама, вероятно, следует понимать как присоединение катиона  $\text{NH}_3\text{F}^+$  по карбонильной связи:

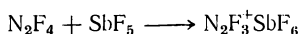


Если это положение действительно правильно, то соли фтораммония можно рассматривать как нуклеофильные фтораминирующие реагенты в реакциях присоединения к карбонильной группе; такое поведение солей подобно поведению дифторамина в реакциях нуклеофильного дифтораминарования.

Не останавливаясь на фтораминирующей способности солей фтораммония, Гракаукас рассматривает реакцию 1 в качестве основного доказательства структуры полученного им вещества как соли с катионами фтораммония. Однако отсутствие анализа ЯМР- и ИК-спектров и рентгенографических данных, недостаточный материал о реакциях солей фтораммония делают необходимым получение новых данных о существовании солей с катионами  $\text{NH}_3\text{F}^+$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{F}^+$

### 6.3. СОЛИ ТРИФТОРДИАЗОНИЯ $\text{N}_2\text{F}_3^+$

Соль с катионом  $\text{N}_2\text{F}_3^+$  впервые получил Руфф [387, 403] реакцией тетрафторгидразина с пятифтористой сурьмой:



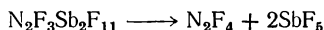
Юнг и Мей [404] получили гексафторарсенат трифтордиазония.

Руфф действовал тетрафторгидразином на раствор пятифтористой сурьмы в трехфтористом мышьяке; реакция проходила при  $-10^\circ\text{C}$  в течение 2,5 ч. В зависимости от давления тетрафторгидразина получались соединения, содержащие в различной степени полиме-

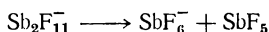
ризованный анион. При давлении тетрафторгидразина  $\sim 2$  атм образовывалась соль состава  $N_2F_3^+Sb_2F_{11}^-$ , при давлении около 10 мм рт. ст. получалась соль состава  $N_2F_3^+Sb_3F_{16}^-$ . Обе соли могут превращаться друг в друга — первая переходит во вторую при обработке пятифтористой сурьмой, вторая в первую — при обработке тетрафторгидразином.

Обе соли представляют собой белые кристаллические вещества, плавящиеся при 116—119 °C ( $N_2F_2Sb_2F_{11}$ ) и 74—78 °C ( $N_2F_3Sb_3F_{16}$ ).

Соли начинают разлагаться при 150 °C и полностью распадаются при 200 °C в соответствии со стехиометрическим уравнением:



Для солей со сложным анионом разложение должно начинаться со стадии разрушения сложного аниона; например:



В присутствии фтористого калия разложение проходит при 125 °C.

Гексафторарсенат трифтордиазония получался двумя методами [404]: при взаимодействии тетрафторгидразина с пятифтористым мышьяком (—78 °C) и последующем нагревании до комнатной температуры, а также при действии тетрафторгидразина на раствор пятифтористого мышьяка в жидком фтористом водороде. В обоих случаях получались идентичные вещества. Реакция передается уравнениями:



По-видимому, чистую соль состава  $N_2F_3AsF_6$  получить не удалось, соль содержала некоторый избыток адсорбированного или связанного в комплекс пятифтористого мышьяка.

При рассмотрении структуры солей следует учитывать, что гексафториды сурьмы и мышьяка могут образовывать соединения трех типов: соли с перфторарсенатным (антимонатным) анионом, аддукты со связями N—Sb(As), аддукты со связью F—Sb(As). В ионных соединениях состав аниона может меняться, так как

за счет связей F—Sb анион может быть димерным, тримерным или полимерным.

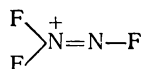
Можно также ожидать, что аддукты тетрафторгидразина могут образовывать как молекулы  $N_2F_4$ , так и радикал  $NF_2$ ; соответственно получатся соли, имеющие состав  $N_2F_3^+Sb_2F_{11}^-$  или  $NF^+SbF_6^-$ .

Рассматривая все возможные структуры, авторы работ [403, 404] останавливаются на ионных структурах с катионом трифтордиазония. В ИК-спектре обеих солей определены следующие частоты:

$N_2F_3^+Sb_2F_{11}^-$	
N—F (вал.)	926 (ср), 1124 (ср), 1300 (ср)
Sb—F в $SbF_6^-$	666 (очень сильн.)
N=N	1517 (ср.)
$N_2F_3^+AsF_6^-$	
N—F (вал.)	922 (ср.), 1100 (ср.), 1295 (ср.)
N=N	1500 (ср.)

Серьезный довод в пользу ионной структуры — наличие частоты 1500—1517  $см^{-1}$ , отнесенной к связи N=N по аналогии с дифтордиазинами и перфторазоалканами. Частоты Sb—F и As—F также характерны для анионной формы. Частоты связей Sb—F в анионе  $SbF_6^-$  находятся в области 666—680  $см^{-1}$ ; для  $SbF_5$  помимо частоты при 674  $см^{-1}$  характерна интенсивная частота при 718  $см^{-1}$  [405, 406].

Спектр ЯМР  $^{19}F$  обнаруживает три неэквивалентных атома фтора. Для группы  $F_2-N'-N''-F$  это может быть структура, в которой два атома фтора при  $N'$  находятся в положении цис или транс к атому фтора при  $N''$ . Пространственные изомеры возможны лишь при отсутствии вращения, что указывает на наличие  $\pi$ -связи между атомами азота. Поэтому катион  $N_2F_3^+$  имеет структуру

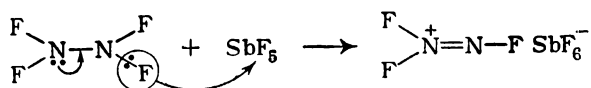


Такая структура соответствует и энергетически наиболее выгодным состояниям атомов азота  $sp^3$  и  $s^2p^3$ .

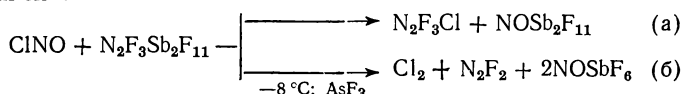
Ионная структура подтверждается также рентгенографическими данными, из которых следует, что

соль  $N_2F_3AsF_6$  — кристаллическое вещество с кубической элементарной ячейкой [404].

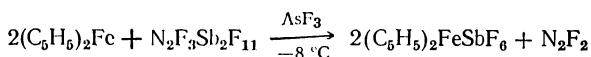
Предлагаемая Руффом, Меем и Юнгом структура катиона позволяет понимать процесс образования соли из тетрафторгидразина и льюисовой кислоты как элиминирование фторид-иона, сопровождающееся внутренней перестройкой в образующейся группе  $N_2F_3$ :



Соль  $N_2F_3Sb_2F_{11}$  чрезвычайно активна по отношению к большинству веществ [403]. При взаимодействии с ацетоном, этиловым спиртом и другими органическими веществами происходит воспламенение. Наблюдалась реакция с трифторуксусной кислотой и окситрихлоридом фосфора. При действии воды соль взрывает, в продуктах реакции обнаружены трифторид и окислы азота, дифтордиазин, кислород и четырехфтористый кремний. Руфф предпринял попытку синтезировать вещества, которые могли бы образоваться лишь в случае ионных реакций соли трифторгидразина. Так, если бы реакция с хлористым нитрозилом была ионной, то должен был бы образовываться хлортрифторгидразин (а). Однако осуществлялся механизм (б), т. е. соль действовала как фторирующий реагент:



Аналогично протекали реакции с ферроценом

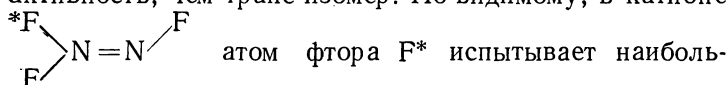


Взаимодействие с иодом и бромом также приводило к образованию дифтордиазина и межгалогенных соединений, последние Руффу не удалось идентифицировать.

Следует обратить внимание на то, что одним из продуктов реакции является дифтордиазин; это можно рассматривать как подтверждение структуры катиона со связью  $N=N$ .



Любопытно, что дифтордиазин образуется лишь в виде транс-изомера. Здесь, вероятно, имеется аналогия с поведением изомеров дифтордиазина, для которых цис-изомер имеет существенно более высокую активность, чем транс-изомер. По-видимому, в катионе



атом фтора F\* испытывает наибольшее влияние двух других атомов фтора и поэтому обладает повышенной химической активностью.

К сожалению, ионные соединения катиона  $\text{N}_2\text{F}_3^+$  с другими анионами, кроме  $\text{SbF}_6^-$  и  $\text{AsF}_6^-$ , неизвестны.

Крейг [407], спектроскопически исследуя комплексобразование тетрафторгидразина с льюисовыми кислотами, получил нестабильные аддукты с  $\text{BCl}_3$  и  $\text{BF}_3$ , которые разлагались на исходные вещества при низких температурах. Структура этих соединений не была установлена; можно предполагать, что они являются либо аддуктами с донорно-акцепторной связью  $\text{B}-\text{N}$ , либо нестабильными солями трифторгидразония.

Попытка получить соль с анионом  $\text{PtF}_6^-$  [408] при взаимодействии тетрафторгидразина с гексафторидом платины закончилась, как и следовало ожидать, неудачно, поскольку тетрафторгидразин фторировался гексафторидом платины до трифторида азота.

#### 6.4. СОЛИ ОКСИДИФТОРАММОНИЯ

Образование солей  $\text{F}_3\text{NO}$  с  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$  и  $\text{BF}_3$  описано уже в первых работах, посвященных этому веществу (см. гл. 4). Синтез и свойства солей изучены в работах [409] и [410].

Вещества синтезировались конденсацией реагентов при  $-196^\circ\text{C}$  с последующим нагреванием до температуры, не превышающей температуры разложения. Соль  $\text{F}_2\text{NOBF}_4$  получали при нагревании сконденсированной смеси до  $-78^\circ\text{C}$ , соль  $\text{F}_2\text{NOAsF}_6$  — до комнатной температуры. Синтез  $\text{F}_2\text{NOSbF}_6$  вели в растворе фтористого водорода. В работе [409]  $\text{F}_3\text{NO}$  барботировали через раствор  $\text{SbF}_5$  во фтористом водороде при  $-50^\circ\text{C}$ . Кристи [410] применял методику, используемую им в других работах, он медленно приливал раствор  $\text{SbF}_5$  в  $\text{HF}$  к избытку жидкого  $\text{F}_3\text{NO}$  при  $-95^\circ\text{C}$ . Последний метод нам кажется более предпочтительным,

так как он позволяет избежать образования солей с полимерными анионами  $\text{SbF}_6^- \cdot n\text{SbF}_5$ .

Получены соединения  $\text{F}_2\text{NOSbF}_6$ ,  $\text{F}_2\text{NOAsF}_6$ ,  $\text{F}_2\text{NOBF}_4$  и  $\text{F}_2\text{NOB}_2\text{F}_7$ .

Арсенат и антимонат оксидифтораммония обладают высокой стабильностью, хотя количественные данные не сообщаются. Тетрафторбораты не стабильны.  $\text{F}_2\text{NOB}_2\text{F}_7$  разлагается при низких температурах с отщеплением  $\text{BF}_3$ . Давление паров соли при  $-94,5^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 180$  мм [410], в парах вещество разлагается. Более подробно исследовано разложение  $\text{F}_2\text{NOBF}_4$ ; ниже приведено давление паров при различных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	93,9	-78,6	-73,1	-64,3	-57,4	-54,0
$P, \text{ мм рт. ст.}$	0,18	12,5	13,2	63,0	123,5	166,0

Из температурной зависимости  $\lg P$  ( $P$  в мм рт. ст.)

$$\lg P = 11,1025 - \frac{1944,9}{T}$$

были найдены для процесса диссоциации  $\Delta H = 17,80$  ккал/моль и  $\Delta S_{298}^\circ = 72,45$  кал/(моль·град).

Энтальпия образования окситрифторида азота, рассчитанная по энергиям диссоциации связей, равна  $-33$  ккал/моль. Эта величина заведомо неверна. Однако в работе [410] она используется для расчетов энтальпии образования  $\text{F}_2\text{NO}^+\text{BF}_4^-$ . Тогда для  $\Delta H_{f298}^\circ(\text{F}_2\text{NOBF}_4)$  находится значение, равное  $323$  ккал/моль.

Соединения оксидифтораммония являются ионными с катионом  $\text{F}_2\text{NO}^+$ . В ИК- и КР-спектрах обнаруживаются частоты, характерные для анионов  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  и  $\text{BF}_4^-$ . Катион  $\text{F}_2\text{NO}^+$  имеет в ИК-спектре всех солей частоты:  $1162\text{ см}^{-1}$  (симметричное валентное колебание  $\text{N}^+-\text{F}$ ),  $905\text{ см}^{-1}$  (асимметричное валентное колебание  $\text{N}-\text{O}$ ) и  $1857\text{ см}^{-1}$  (валентное колебание  $\text{N}-\text{O}$ ) [410]. Эти же частоты наблюдались в ИК-спектре растворов антимоната и арсената в пентафторидах иода и брома.

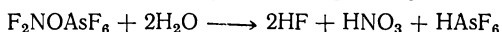
В спектре ЯМР раствора  $\text{F}_2\text{NOBF}_4$  во фтористом водороде находятся сигналы, характеризующие три атома фтора — в катионе, анионе и во фтористом водороде. Наблюдается также малоинтенсивный сигнал, соответствующий атому фтора в молекуле  $\text{F}_3\text{NO}$ . Спек-

тры ЯМР растворов солей катиона  $F_2NO$  во фтористом водороде расшифровываются как спектры продукта диссоциации соли в растворе. Раствор содержит ионы  $F_2NO^+$ ,  $BF_4^-$  и небольшие количества  $F_3NO$ , образующейся в растворе при нейтрализации катиона фторид-ионом. При введении фтористого калия в раствор  $F_2NOBF_4$  во фтористом водороде при  $-60^\circ C$  выпадал осадок тетрафторбората калия (до 85% от веса исходной соли). Окситрифторид азота при этом не выделялся. В спектре ЯМР раствора обнаружены сигналы катиона  $F_2NO^+$ . Приготовленный таким образом раствор содержал ионы  $F_2NO^+$  и  $HF_2^-$ . Раствор оставался стабильным при  $-60^\circ C$  и применялся для исследования реакций катиона  $F_2NO^+$  [409].

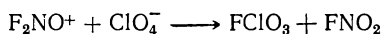
Раствор тетрафторбората оксидифторамония во фтористом водороде обладает существенно большей электропроводностью по сравнению с растворителем. Интересно, что при растворении  $F_3NO$  или  $BF_3$  во фтористом водороде электропроводность также несколько изменялась, что указывает на диссоциацию этих веществ в растворителе.

Соли хорошо растворяются в  $HF$ ,  $IF_5$ ,  $BIF_5$  и  $AsF_3$ . Растворы в первых трех растворителях были стабильными, в то время как в  $AsF_3$  соль разлагалась, вероятно, в результате реакции  $As(III) \rightarrow As(V)$ .

Реакции солей оксидифторида аммония почти не исследовались. Соли бурно гидролизуются водой:



В работе [409] была предпринята попытка осуществить обменные реакции с катионом  $F_2NO^+$ . Для этих целей применялся раствор соли во фтористом водороде, содержащий ионы  $F_2NO^+$  и  $HF_2^-$ . Попытки получить соли  $F_2NO^+$  с энергетически выгодными анионами ( $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ) закончились, как и следовало ожидать, неудачно. Реакции протекали аналогично реакциям катионов и  $N_2F^+$  и  $NF_4^+$



Фторирующее действие катиона  $F_2NO^+$  в этих реакциях естественно. Неожиданно образование фтористого нитрила, а не фтористого нитрозила и кислорода.

## Термодинамические функции фторидов азота

$T, ^\circ\text{K}$	$\Phi_T^*,$ кал/(моль·град)	$S_T^\circ,$ кал/(моль·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ,$ кал/моль
<i>Трифторид азота [133]</i>			
273,15	52,634	62,063	2764
298,15	52,794	62,276	2827
400	55,735	66,320	4234
500	58,206	69,773	5784
600	60,391	72,802	7447
700	62,359	75,483	9187
800	64,153	77,879	10 981
900	65,799	80,036	12 813
1000	67,322	81,997	14 675
1100	68,739	83,791	16 557
1200	70,063	85,443	18 456
1300	71,306	86,973	20 367
1400	72,476	88,397	22 289
1500	73,582	89,729	24 221
1600	74,630	90,979	26 158
1700	75,627	92,157	28 101
1800	76,577	93,270	30 047
1900	77,484	94,325	31 998
2000	78,351	95,328	33 954
2100	79,182	96,284	35 914
2200	79,980	97,196	37 875
2300	80,748	98,069	39 838
2400	81,488	98,905	41 801
2500	82,201	99,708	43 768
<i>Тетрафторгидразин [44]</i>			
100	48,3827	57,1358	875,311
200	55,0681	65,9615	2 178,69
273,15	58,7247	71,3846	3 458,06
298,15	59,8590	73,1112	3 951,15

$^{\circ}\text{K}$	$\Phi_T^*$ , кал/(моль·град)	$S_T^{\circ}$ , кал/(моль·град)	$H_T^{\circ}-H_0^{\circ}$ , кал/моль
300	59,9411	73,2366	3 988,65
400	65,0739	79,5640	6 196,03
500	67,7369	85,0907	8 676,88
600	71,0420	89,9427	11 340,4
700	74,0549	94,2368	14 127,4
800	76,8216	98,0719	17 000,2
900	79,3779	101,527	19 934,4
1000	81,7522	104,666	22 913,6
1100	83,9676	107,537	25 926,8
1200	86,0434	110,182	28 966,2
1300	87,9956	112,631	32 026,0
1400	89,8376	114,911	35 102,3
1500	91,5810	117,042	38 191,8
1600	93,2355	119,043	41 292,2
1700	94,8095	120,028	44 401,7
1800	96,3105	122,710	47 518,7
1900	97,7448	124,399	50 642,2
2000	99,1179	126,003	53 771,1
2100	100,435	127,532	56 904,8
2200	101,700	128,992	60 042,6
2300	102,917	130,388	63 183,9
2600	82,889	100,480	45 737
2700	83,554	101,223	47 706
2800	84,198	101,940	49 678
2900	84,822	102,632	51 649
3000	85,427	103,301	53 622
3100	86,014	103,949	55 599
3200	86,585	104,576	57 571
3300	87,139	105,183	59 545
3400	87,678	105,773	61 523
3500	88,203	106,347	63 504
3700	89,214	107,446	67 458
2400	104,090	131,727	66 328,4
2500	105,221	133,011	69 475,6
2600	106,314	134,247	72 625,3
2700	107,371	135,436	75 777,1
2800	108,394	136,583	78 931,0
2900	109,385	137,691	82 086,5
3000	110,346	138,761	85 243,7
3100	111,280	139,797	88 402,3
3200	112,187	140,800	91 562,1
3300	113,069	141,773	94 723,2
3400	113,927	142,717	97 885,3
3500	114,762	143,633	101 048
3600	115,577	144,525	104 212
3700	116,371	145,392	107 377
3800	117,146	146,236	110 543
3900	117,902	147,059	113 709

$T, ^\circ K$	$\Phi_T^*,$ кал/(моль·град)	$S_T^\circ,$ кал/(моль·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ,$ кал/моль
4000	118,641	147,860	116 876
4100	119,364	148,643	120 044
4200	120,070	149,406	123 212
4300	120,761	150,152	126 381
4400	121,880	150,880	129 550
4500	122,099	151,593	132 719
4600	122,748	152,389	135 889
4700	123,384	152,871	139 060
4800	124,007	153,639	142 231
4900	124,619	154,293	145 402
5000	125,933	154,933	148 573
5100	125,807	155,561	151 747
5200	126,386	156,177	154 917
5300	126,953	156,782	158 090
5400	127,511	157,375	161 262
5500	128,060	157,957	164 435

Дифторамин-радикал

273,15	51,118	59,628	2 495
298,15	51,263	59,794	2 544
400	53,836	62,851	3 606
500	55,898	65,373	4 738
600	57,663	67,551	5 933
700	59,215	69,462	7 173
800	60,604	71,160	8 445
900	61,863	72,686	9 741
1 000	63,016	74,069	11 053
1 100	64,079	75,333	12 379
1 200	65,066	76,495	13 715
1 300	65,987	77,570	15 058
1 400	66,850	78,570	16 408
1 500	67,663	79,505	17 763
1 600	68,431	80,383	19 123
1 700	69,158	81,210	20 488
1 800	69,849	81,991	21 856
1 900	70,508	82,731	23 224
2 000	71,137	83,434	24 594
2 100	71,739	84,104	25 967
2 200	72,316	84,744	27 342
2 300	72,870	85,356	28 718
2 400	73,402	85,942	30 096
2 500	73,914	86,504	31 475
2 600	74,409	87,044	32 851
2 700	74,887	87,655	34 231
2 800	75,349	88,067	35 610
2 900	75,796	88,552	36 992
3 000	76,229	89,021	38 376

$T, ^\circ K$	$\Phi_T^*,$ кал/(моль·град)	$S_T^\circ,$ кал/(моль·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ,$ кал/моль
<i>Хлордифторамин [44]</i>			
100	47,7244	55,8887	816,422
200	53,6830	62,9162	1 846,64
273,15	56,6983	66,8625	2 776,36
298,15	57,6020	68,0799	3 123,98
300,15	57,6669	68,1677	3 150,24
400	60,8505	72,5099	4 663,74
500	63,5609	76,1937	6 316,67
600	65,9368	79,3702	8 060,03
700	68,0585	82,1490	9 863,29
800	69,9767	84,6112	11 707,6
900	72,7274	86,8173	13 580,9
1000	73,3378	88,8133	15 475,5
1100	74,8286	90,6340	17 385,9
1200	76,2164	92,3068	19 308,5
1300	77,5144	93,8533	21 240,6
1400	78,7334	95,2907	23 180,3
1500	79,8824	96,6332	25 126,2
1600	80,9691	97,8923	27 077,1
1700	81,9998	99,0775	29 032,1
1800	82,9799	100,197	30 990,7
1900	83,9142	101,257	32 952,2
2000	84,8068	102,265	34 916,2
2100	85,6612	103,324	36 882,4
2200	86,4804	104,140	38 850,5
2300	87,2674	105,015	40 820,2
2400	88,0245	105,854	42 791,3
2500	88,7539	106,659	44 763,7
2600	89,4576	107,433	46 737,3
2700	90,1372	108,179	48 711,8
2800	90,7945	108,897	50 687,3
2900	91,4307	109,591	52 663,5
3000	92,0473	110,261	54 640,5
3100	92,6453	110,909	56 618,1
3200	93,2259	111,537	58 596,3
3300	93,7901	112,146	60 575,0
3400	94,3387	112,737	62 554,3
3500	94,8768	113,311	64 534,0
3600	95,3926	113,869	65 514,1
3700	95,8993	114,411	68 494,6
3800	96,3934	114,940	70 475,4
3900	96,8756	115,454	72 456,6
4000	97,3464	115,956	74 438,0
4100	97,8062	116,445	76 419,8
4200	98,2557	116,923	78 401,8
4300	98,6953	117,389	80 384,0
4400	99,1254	117,845	82 366,5

1. Moissan H. Lebeau P., C. r., **140**, 1573 (1905).
2. Ruff O. Stäuber K., Z. anorg. Chem., **47**, 190 (1905).
3. Ruff O., Fischer J. Luft F. Z. anorg. allg. Chem., **172**, 417 (1928).
4. Ruff O. Stäuber K., Z. anorg. allg. Chem. **198**, 32 (1931).
5. Ruff O., Menzel W., Neumann W. Z. anorg. allg. Chem., **208**, 293 (1932).
6. Colburn C. B. Kennedy A. J. Am. Chem. Soc. **80**, 5004 (1958).
7. Johnson F. A. Colburn C. B. J. Am. Chem. Soc. **83**, 3043 (1961).
8. Kennedy A. Colburn C. B. J. Am. Chem. Soc. **81**, 2906 (1959).
9. Petry R. C., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2400 (1960).
10. Sukornick B., Stahl R. F. Gordon J. Inorg. Chem., **2**, 875 (1963).
11. Bartlett N., Passmore J. Wells E. J. Chem. Commun., 213 (1966).
12. Fox W. B. et al., J. Am. Chem. Soc., **88**, 2604 (1966).
13. Пат. США 3320147, 1967 г., по заявке 1962 г.
14. Панкратов А. В. Изв. СО АН СССР Сер. хим. № 2, 61 (1968).
15. Ruff O. Clusius K. Z. anorg. allg. Chem. **190**, 267 (1930).
16. Ruff O. Menzel W. Z. anorg. allg. Chem., **217**, 93 (1934).
17. Menzel W. Mohry F. Z. anorg. allg. Chem., **210**, 257 (1933).
18. Pierce L. Pace E. L. J. Chem. Phys. **22**, 1271 (1954).
19. Pierce L. Pace E. L. J. Chem. Phys. **23**, 551 (1955).
20. Jarri R. L. Miller H. C. J. Phys. Chem., **60**, 1412 (1956).
21. Кузнецова Т. В., Егорова Л. Ф. и др. Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 2, 68 (1968).
22. Sarnier S. Astronautics, № 6, 87 (1961).



23. Schoenfelder C. W., J. Chromatogr. 7, 281 (1962).
24. Кузнецова Т. В., Егорова Л. Ф. Панкратов А. В., ЖФХ, 37, 1860 (1964).
25. Кузнецова Т. В., Егорова Л. Ф. Панкратов А. В., ЖНХ, 13, 2304 (1968).
26. Smith J. E., Steen R., Cohn K., J. Am. Chem. Soc., 92, 6359 (1970).
27. Lawton E. A. Weber J. Q. J. Am. Chem. Soc. 81, 4755 (1959).
28. Lawton E. A. Weber J. Q. J. Am. Chem. Soc., 85, 3595 (1963).
29. Colburn C. B. Johnson F. A. Kennedy A. J. Am. Chem. Soc., 81, 6397 (1959).
30. Ruff O., Menzel W., Neumann W. Z. anorg. allg. Chem., 208, 293 (1932).
31. Hetherington G. Robinson P. L. J. Chem. Soc., 1955, 2230.
32. Fox W. B., MacKenzie J. S. et al. Inorg. Chem., 7, 2064 (1968).
33. Англ. пат. 1038830, 10/VIII—1966.
34. Lawton E. L., Pilipovich D., Пат.ФРГ 1260449.
35. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. М., Гостоптехиздат, 1964.
36. Riedel L., Chem. Eng. Tech., 24, 353 (1952).
37. Панкратов А. В. Рипс С. М. и др. ЖФХ, 42, 12 (1968).
38. Schomaker V. Lu C. S. J. Am. Chem. Soc., 72, 1182 (1952).
39. Lu C. S., Schomaker V. Acta cryst., 3, 65 (1950).
40. Sheridan F., Gordy W. Phys. Rev., 79, 513 (1950).
41. Pace E. L. Pierce L. J. Chem. Phys. 23, 1948 (1955).
42. Wilson M. K. Polo S. R. J. Chem. Phys., 20, 1716 (1952).
43. Bailey C. R., Hale J. B. Thompson F. W. J. Chem. Phys., 5, 274 (1937).
44. Москвитина Е. Н., Канд. дис., МГУ, 1967
45. Chantry G. M., Gebbie H. A. et. al, Proc. Roy Soc., Ser. A., 304, 45 (1968).
46. Ramaswamy K., Proc. Ind. Acad. Sci., № 4, 364 (1935).
47. Watson H., Kane G., Ramaswamy K., Proc. Roy. Soc., 156A, 137 (1936).
48. Kisliuk P. J. Chem. Phys., 25, 779 (1956).
49. Ghosh S. N., Grambarulo H. Gordy W., J. Chem. Phys., 21, 303 (1953).
50. Kisliuk P., J. Chem. Phys., 22, 86 (1954).
51. Кузяков Ю. Я., Москвитина Е. Н. Вестн. МГУ, № 1, 15 (1965).
52. Altschuller S. T., J. Chem. Phys. 22, 1947 (1954).
53. LaPaglia S. R. Duncan A. B., J. Chem. Phys. 34, 1003 (1961).
54. Lide D. R., Mann D. E., J. Chem. Phys., 31, 1129 (1959).

55. Hersh O. L., Dissertation Abstracts, **24**, 2286 (1963).
56. Bohlen R. K., Bauer S. H. Inorg. Chem., **6**, 304 (1967).
57. Москвитина Е. Н. Кузяков Ю. Я. Вестн. МГУ, № 2, 111 (1967).
58. Durig J. R., Lord R. Spectrochim. acta, **A19**, 1877 (1963).
59. Harmony M. D. Mayers R. J. J. Chem. Phys. **37**, 636 (1962).
60. Coster D. F. Miller F. A. Spectrochim. acta, **A24**, 1487 (1968).
61. Harmony M. D., Mayers R. J. et al. J. Chem. Phys. **35**, 129 (1961).
62. Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. Я., Татевский В. М., Опт. и спектр., **16**, 542 (1964).
63. Bumgardner C. L. Lustig M. Inorg. Chem. **2**, 662 (1963).
64. Colburn C. B. Johnson F. A. J. Chem. Phys. **33**, 1869 (1960).
65. Herron J. T. Dibelier V. H. J. Chem. Phys. **35**, 747 (1961).
66. Piette L. H. Johnson F. A. et al., J. Chem. Phys., **35**, 1481 (1961).
67. Kennedy A., Colburn C. B. J. Chem. Phys. **35**, 1892 (1961).
68. Doorenbos H. E. Loy B. R. J. Chem. Phys. **39**, 2393 (1963).
69. Lide D. R., J. Chem. Phys., **38**, 456 (1963).
70. Comeford J. J. Mann D. E. J. Chem. Phys. **38**, 61 (1963).
71. Москвитина Е. Н. Кузяков Ю. А. Вестн. МГУ, № 3, 35 (1963).
72. Arumugam K., Radhakrishnan M. Z. Phys. Chem., **39**, 263 (1963).
73. Москвитина Е. Н., Вестн. МГУ, № 6, 110 (1966).
74. Jasco M. E. Milligan D. E. J. Chem. Phys. **46**, 184 (1967).
75. Вилков Л. В., Назаренко И. И. Ж. структ. хим., **8**, 346 (1967).
76. Ettinger R., J. Chem. Phys., **38**, 2427 (1963).
77. Москвитина Е. Н. Кузяков Ю. Я. Вестн. МГУ, № 2, 23 (1964).
78. Comeford J. J., J. Chem. Phys., **45**, 3463 (1966).
79. Shanmugasundaran G. Nagarajan G. Z. Phys. Chem., **242**, 312 (1969).
80. Зерченинов А. Н., Чесноков В. И., Панкратов А. В. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. № 2, 74 (1968).
81. Hirschmann R. P., Anderson L. R. Spectrochim. acta, **A24**, 1267 (1968).
82. Bauer S. H., J. Am. Chem. Soc. **69**, 3104 (1947).
83. Bohlen R. K., Bauer S. H. Inorg. Chem., **6**, 309 (1967).

84. Kuskowski R. L. Wilson E. B. J. Chem. Phys. **39**, 1030 (1963).
85. Sanborn R. H., J. Chem. Phys., **33**, 1855 (1960).
86. Noggle J. H., Baldeschwieler J. D. J. Chem. Phys. **37**, 182 (1962).
87. Ettinger R., Johnson F. A. Colburn C. B. J. Chem. Phys., **34**, 2187 (1961).
88. King S. T. Overend J. Spectrochim. acta, **A23**, 61 (1967).
89. Shamir J. Hyman H. H. Spectrochim. acta, **A23**, 1191 (1967).
90. King S. T. Overend J. Spectrochim. acta, **A23**, 2875 (1967).
91. Putner E., J. Chem. Eng. Data, **7**, 398 (1962).
92. Magnuson D. W. Phys. Rev., **83**, 485 (1951).
93. Magnuson D. W., J. Chem. Phys., **19**, 1071 (1951).
94. Buckton K. S., Legon A. C., Millen D. J. Trans. Faraday Soc., **65**, 1975 (1969).
95. Jones E. A. Woltz P. J. J. Chem. Phys. **18**, 1516 (1950).
96. Woltz P. J., Jones E. A. Nielsen A. H. J. Chem. Phys., **20**, 378 (1952).
97. Ryan R. R. Jones L. H. J. Chem. Phys. **50**, 1492 (1969).
98. Stephenson C. V. Jones E. A. J. Chem. Phys. **20**, 135 (1952).
99. O'Sullivan D. Sadler P. W. J. Chem. Soc. **1957**, 4144.
100. Smith D. F. Magnuson D. W. Phys. Rev. **87**, 226 (1952).
101. Dodd R. E., Rolfe J. A., Woodward L. A. Trans. Faraday Soc., **52**, 145 (1956).
102. Tschuikow-Roux E. J. Phys. Chem., **66**, 1636 (1962).
103. Fox W. B., Sukornick B. et al. Abstracts. 4 Symposium on Fluorine Chemistry. Colorado, 1967.
104. Kirchhoff W. H. Lide D. R. J. Chem. Phys., **51**, 467 (1969).
105. Cuttis E. C., Pilipovich D. Moberly W. J. Chem. Phys., **46**, 2904 (1967).
106. Fox W. B. MacKenzie J. S. Inorg. Chem., **7**, 2064 (1968).
107. Abramowitz S. Levin J. W. J. Chem. Phys. **51**, 463 (1969).
108. Armstrong G. T., Krieger L. A. Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties, 1962.
109. Талакин О. Г., Лханщикова Л. А. и др. ЖФХ, **36**, 1065 (1962).
110. Панкратов А. В. Зерченинов А. Н. и др. ЖФХ, **37**, 1399 (1963).
111. Ludwig J. R., Cooper W. J., J. Chem. Eng. Data, **8**, 76 (1963).

112. Sinke G. S. J. Chem. Eng. Data, **10**, 295 (1965).
113. Sinke G. S., J. Phys. Chem., **71**, 359 (1967).
114. Ruff O. Wallauer H. Z. anorg. allg. Chem. **196**, 421 (1931).
115. Armstrong G. T., Marantz S. Coyle C. F. J. Am. Chem. Soc., **81**, 3798 (1959).
116. Глушко В. П., Медведев В. А. и др. Термические константы веществ. Вып. III. М. Изд-во АН СССР, 1968, 221 с.
117. Зерченинов А. Н., Чесноков В. И. Панкратов А. В., ЖФХ, **18**, 390 (1969).
118. Armstrong G. T. Matantz S. J. Chem. Phys. **38**, 169 (1963).
119. Панкратов А. В. Соколов О. М. ЖНХ, **11**, 1761 (1966).
120. Зерченинов А. Н., Чесноков В. И. Панкратов А. В. ЖФХ, **40**, 2101 (1966).
121. Панкратов А. В., Зерченинов А. Н., Чесноков В. И., Жданова Н. Н., ЖФХ, **18**, 394 (1969).
122. Johnston H. S. Bertin H. J. J. Am. Chem. Soc. **81**, 6402 (1959).
123. Чесноков В. И., Каграманов Н. Д. и др. ЖФХ, **45**, 2943 (1971).
124. Tschuikow-Roux E. J. Phys. Chem. **66**, 1936 (1962).
125. Hoffman F. A. Neville R. G. Chem. Rev **62**, 1 (1962).
126. Johnson F. A. Colburn C. B. Inorg. Chem. **2**, 24 (1963).
127. Bougon K., Chatelest J. Pierre J. C. **266C**, 1760 (1968).
128. Herron J. T. Dibeler V. H. J. Chem. Phys. **35**, 747 (1961).
129. Piette L. H. Johnson F. A. et al., J. Chem. Phys. **35**, 1481 (1961).
130. Smith J. E., Steen R. Cohn K. J. Amer. Chem. Soc., **92**, 6359 (1970).
131. Веденеев В. И., Гурвич Л. В. и др. Энергии разрыва химических связей. М., Изд-во АН СССР, 1962, 213 с.
132. Pierce L., Rase E., J. Chem. Phys., **22**, 1271 (1954).
133. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. Глушко В. П. М., Изд-во АН СССР, 1962, 1106 с.
134. Harton M. D. Myers R. J. J. Chem. Phys., **37**, 636 (1962).
135. Панкратов А. В., ЖФХ, **18**, 403 (1969).
136. Dobb H. E., Greenough R. C. Curtis E. C. Inorg. Chem., **4**, 648 (1965).
137. Lawton E. A. Weber J. Q. J. Am. Chem. Soc., **85**, 3595 (1963).
138. Levy I. B. Copeland B. K., J. Phys. Chem. **69**, 3700 (1965).
139. Чередников В. И., Переверзев В. С. Рябов В. Н., ЖНХ, **14**, 873 (1969).

140. Haller H. J. The Doctor Thesis. Cornell University, 1942.
141. Панкратов А. В. Кузнецова Т. В. и др., ЖНХ, **13**, 2035 (1968).
142. Smith I. E., Steen R. Cohn K., J. Am. Chem. Soc., **92**, 6359 (1970).
143. Glemser O. Biermann U., et al. Chem. Ber. **98**, 446 (1965).
144. Glemser O. Biermann U. Chem. Ber. **100**, 1184 (1967).
145. Glemser O., Abstracts, 4 Symposium on Fluorine Chemistry, Colorado, 1967
146. Glemser O. Biermann U. Chem. Ber. **100**, 2487 (1967).
147. Mao T. J., Dresdner R. D. Young J. A. Am. Chem. Soc., **81**, 1020 (1959).
148. Parry R. W. Bissot Th. C. J. Am. Chem. Soc. **78**, 1524 (1956).
149. Dresdner R. D., Tlumac F. N. Young J. A. J. Am. Chem. Soc., **82**, 5831 (1960).
150. Lustig M., Pitochelli A. R. Ruff J. K. J. Am. Chem. Soc., **89**, 2841 (1967).
151. Bierman U., Glemser O. Knaak J. Chem. Ber. **100**, 3789 (1967).
152. Соколов О. М., Панкратов А. В., Труды II Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов. М., 1970, 224 с., см. с. 24.
153. Craig A. D., Inorg. Chem., **3**, 1628 (1964).
154. Herron J. T. Dibelier V. H. J. Chem. Phys., **35**, 747 (1961).
155. Piette L. Johnson F. A. J. Chem. Phys. **35**, 1481 (1961).
156. Doorenbos E. Loy B. R. J. Chem. Phys. **39**, 2392 (1963).
157. Ellenrieder G., Castellano E., Schumacher H. J., Z. Phys. Chem., **55**, 144 (1967).
158. Глушко В. П., Медведев В. А. и др. Термические константы веществ, Вып. V, Изд-во АН СССР, 1968, 506 с.
159. Ettinger R. Colburn C. B. Inorg. Chem., **2**, 1311 (1963).
160. Панкратов А. В., ЖФХ, **43**, 398 (1969).
161. Freeman J. P. Advances in Chem. Series, № 36, 128 (1962).
162. Petry R. C. Am. Chem. Soc. **83**, 3912 (1961).
163. Colburn C. B., J. Chem. Soc. Ser. B., **1966**, 336.
164. Панкратов А. В. Изв. СО АН СССР Сер. хим., № 2, 77 (1968).
165. Кнунянц И. Л., Фокин А. В. Покорение неприступного элемента. М. Изд-во АН СССР, 1963, 190 с.
166. Reed S. F. J. Org. Chem., **32**, 2894 (1967).
167. Reed S. F., J. Org. Chem. **32**, 3675 (1967).
168. Hill W. E., Inorg. Chem., **7**, 222 (1968).

169. Пат. США 3351663, 1967 г.
170. Dijkstra A. J. Dissertation, Rotterdam, 1965.
171. Dijkstra A. J. Kerr J. A., Trotmann Dickenson A. F., J. Chem. Soc., Ser. A, 582 (1966).
172. Dijkstra A. J. Kerr J. A., Trotmann Dickenson A. F., Chem. Soc. Ser. A, 105 (1967).
173. Dijkstra A. J. Kerr J. A., Trotmann Dickenson A. F., J. Chem. Soc., Ser. A, 1967, 864.
174. Панкратов А. В., Аханщикова Л. А. Адамова Ю. А., ЖНХ, 13, 2937 (1968).
175. Brown L. M. Darwent B. B. J Chem. Phys. 42, 2158 (1965).
176. Rubinstein M., Sicre J. Schumacher H. J. Z. Phys. Chem., 43, 51 (1964).
177. Ellenrieder G., Castellano E., Schumacher H. J. Z. Phys. Chem., 56, 20 (1967).
178. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики. М., Изд-во АН СССР, 1954, 685 с.
179. Petry R. C. Freeman J. P. J. Org. Chem. 32, 4034 (1967).
180. Logothetis A. L. Sausen G. N. J. Org. Chem. 31, 3689 (1966).
181. Petry R. C. Parker C. O. et al., J. Org. Chem., 32, 1534 (1967).
182. Sausen G. N. Logothetis A. L. J. Org. Chem. 32, 2261 (1967).
183. Logothetis A. L., J. Org. Chem., 31, 3686 (1966).
184. Cantrell Th. S. J. Org. Chem. 32, 911 (1967).
185. Cerfontain H., J. Chem. Soc. 1965, 6602.
186. Пат. США 3332812, 1967 г.
187. Пат. США 3346600, 1967 г.
188. Frazer J. W., J. Inorg. a. Nucl. Chem., 16, 63 (1961).
189. Dybvig D. H., Inorg. Chem., 5, 1795 (1966).
190. Petry R. C. Freeman J. P. J. Am. Chem. Soc., 83, 3912 (1961).
191. Young J. A. Dresdner R. D. J. Org. Chem. 28, 833 (1963).
192. Graham W. H. Parker C. O. J. Org. Chem. 28, 850 (1963).
193. Cauble R. L. Cady G. H. Inorg. Chem. 6, 2117 (1967).
194. Fox W. B., Franz G. Anderson L. R. Inorg. Chem., 7, 382 (1968).
195. Shreeve J. M. Duncan L. C. Inorg. Chem. 4, 1516 (1965).
196. Freeman J. P., Kennedy A. Colburn C. B. J. Am. Chem. Soc., 82, 5304 (1960).
197. Frazer J. W., Holder B. E. Worden E. F. J. Inorg. a. Nucl. Chem., 24, 45 (1962).
198. Frazer J. W. Duval V. L. J. Inorg. a. Nucl. Chem. 25, 1066 (1963).
199. Stevens T. E., Freeman J. P., J. Org. Chem., 29, 2279 (1964).

200. Reed S. F., J. Org. Chem., **32**, 3869 (1967).
201. Кнунянц И. Л., Дяткин Б. Л. Беккер Р. А. ДАН СССР (химия), **170**, 337 (1966).
202. Colburn C. B. Johnson F. A. Inorg. Chem., **1**, 715 (1962).
203. Johnson F. A. Colburn C. B. Inorg. Chem., **2**, 24 (1963).
204. Панкратов А. В. Аханщикова Л. А. и др., ЖНХ, **13**, 2944 (1968).
205. Beach L. K., J. Inorg. a. Nucl. Chem. **26**, 2033 (1964).
206. Sicre J. E., Schumacher H. J. Inorg. a. Nucl. Chem. **22**, 2277 (1965).
207. Toeniskoetter R. H., Gortsema F. P. J. Inorg. a. Nucl. Chem., **28**, 2205 (1966).
208. Gortsema F. P., Toeniskoetter R. H. Inorg. Chem., **5**, 1925 (1966).
209. Tittle B., Cady G. H., Inorg. Chem., **4**, 259 (1965).
210. Pearson R. K., Frazer J. W. J. Inorg. a. Nucl. Chem., **21**, 188 (1961).
211. Cady G. H., Eggers D. F. Tittle B. Proc. Chem. Soc., 65 (1963).
212. Bolvin J. L. Can. J. Chem., **42**, 2744 (1964).
213. Logothetis A. L. Sausen G. N. Inorg. Chem. **2**, 173 (1963).
214. Stump E. C. Padgett C. D. Inorg. Chem. **3**, 610 (1964).
215. Lustig M. Cady G. H., Inorg. Chem., **2**, 388 (1963).
216. Ruff J. K., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1140 (1965).
217. Duncan L. C., Cady G. H., Inorg. Chem., **3**, 1045 (1964).
218. Ruff J. K., Inorg. Chem., **4**, 1788 (1965).
219. Hale W. H. Williamson S. M. Inorg. Chem. **4**, 1342 (1965).
220. Chem. Eng. News, **43**, № 39, 38 (1965).
221. Lustig M., Bumgardner C. L., Ruff J. K., Inorg. Chem., **3**, 917 (1964).
222. Lustig M., Bumgardner C. L. et al., Inorg. Chem., **3**, 1165 (1964).
223. Кардашевский В. В. Зиновьев Ю. М. и др. ЖНХ, **12**, 1094 (1967).
224. Панкратов А. В. Аханщикова Л. А. и др. ЖНХ, **9**, 1517 (1964).
225. Firth W. C. Frank S. Inorg. Chem. **4**, 765 (1965).
226. Pearson R. K., Frazer J. W. J. Inorg. a. Nucl. Chem., **21**, 188 (1961).
227. Dresdner R. D., Merritt J. Royal J. P. Inorg. Chem., **4**, 1228 (1965).
228. Toeniskoetter R. H., Gortsema F. P. J. Inorg. a. Nucl. Chem., **28**, 2513 (1966).
229. Hurst G., Khayat S., пат. США 3427133, 1969 г.
230. Энглин М. А., Филатов А. Ф., ЖОХ, **39**, 1214 (1969).

231. Zaborowski L. M. Pullen K. E. Shreeve J. M., *Inorg. Chem.*, **8**, 2005 (1969).
232. Frazier J. W. Shreeve J. M. *Inorg. Chem.*, **4**, 1497 (1965).
233. Bumgardner C. L. Lustig M., *Inorg. Chem.*, **2**, 662 (1963).
234. Sausen G. N. *J. Org. Chem.*, **33**, 2336 (1968).
235. Ettinger R., *J. Phys. Chem.*, **67**, 1558 (1963).
236. Панкратов А. В., *Усп. хим.*, **32**, 336 (1963).
237. Craig A. D. *Inorg. Chem.*, **3**, 1623 (1964).
238. Ward G. A., Wright C. W. Craig A. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 713 (1966).
239. Lawton E. A. Weber J. Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3595 (1963).
240. Lawton E. A., Pilipovich D. Wilson R. D. *Inorg. Chem.*, **4**, 118 (1965).
241. Martin K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 394 (1965).
242. Ward G. A., Wright C. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4333 (1964).
243. Фокин А. В., Косырев Ю. М., *Усп. хим.*, **35**, 1897 (1966).
244. Craig A. D. Ward G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4526 (1966).
245. Firth W. C. *Inorg. Chem.*, **4**, 254 (1965).
246. Lawton E. A., Weber J. Q., пат. США 3077377, 1963 г.
247. Pilipovich D. Schack C. J., *Inorg. Chem.* **7**, 386 (1968).
248. Crafstein D. Vogel C. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1576 (1966).
249. Graham W. H., Freeman J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 716 (1967).
250. Freeman J. P., Graham W. H. Parker C. O. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 121 (1968).
251. Graham W. H., Freeman J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, 2589 (1969).
252. Фокин А. В., Косырев Ю. М. и др. *ДАН СССР (химия)*, **186**, 112 (1969).
253. Фокин А. В., Косырев Ю. М. и др. *ДАН СССР (химия)*, **192**, 111 (1970).
254. Baum K., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7089 (1968).
255. Baum K., *J. Org. Chem.*, **34**, 2049 (1969).
256. Bumgardner C. L. Martin K. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 97 (1963).
257. Bumgardner C. L., Freeman J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2233 (1964).
258. Graham W. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4677 (1966).
259. Freeman J. P. Graham W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1761 (1967).
260. Petry R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4600 (1967).
261. Панкратов А. В. Аханщикова Л. А. и др. *ЖНХ*, **13**, 1787 (1968).
262. Colburn C. B., *Advances in Fluorine Chemistry*, **3**, 92 (1963).



263. Moy D. Young A. R. Am. Chem. Soc. **87**, 1889 (1965).
264. Lustig M. Inorg. Chem., **4**, 104 (1965).
265. Lustig M., Inorg. a. Nucl. Chem. Letters, **5**, 723 (1969).
266. Roesky H. W. Glemser O. Chem. Ber., **99**, 1589 (1966).
267. Smith J. E., Albin J. R., Ind. Eng. Chem., **2**, 284 (1963).
268. Chretien A., Bouy P., C. r., **246**, 3493 (1958).
269. Moody G. J., Selig H. Inorg. a. Nucl. Chem. Letters, **2**, 319 (1966).
270. Cook D., Kuhn S. J. Olah G. A., J. Chem. Phys. **33**, 1669 (1960).
271. Кнунянц И. Л., Быховская Э. Г. и др. ДАН СССР (химия), **132**, 123 (1960).
272. Дяткин Б. Л., Беккер Р. А. и др. ДАН СССР (химия), **165**, 1305 (1965).
273. Дяткин Б. Л., Мочалина Е. П. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 3, 585 (1966).
274. Беккер Р. А., Канд. дис. М., ИНЭОС, 1967.
275. Andreades S., J. Org. Chem., **27**, 4157 (1962).
276. Дяткин Б. Л., Беккер Р. А., Кнунянц И. Л. ДАН СССР (химия), **168**, 1319 (1966).
277. Hetherington G. Robinson P. L. J. Chem. Soc., **1954**, 3512.
278. Seel F., пат. ФРГ 1123297, 1960 г.
279. Seel F. Birnkraut W. Angew. Chem. **73**, 531 (1961).
280. Бельг. пат. 611646, 1961 г.
281. Seel F., Birnkraut W. Werner D., Chem. Ber., **95**, 1264 (1962).
282. Seel F., Fuchs G. Werner D. Chem. Ber. **96**, 179 (1963).
283. Николаев А. В., Назаров А. С. и др. ДАН СССР (химия), **186**, 1331 (1969).
284. Fox W. B., Wamser C. A., Fibuk R. Inorg. Chem., **8**, 1247 (1969).
285. Каграманов Н. Д., Панкратов А. В. Труды II Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов. М., 1970. См. с. 19.
286. Пат. США 3346652, 1962 г.
287. Colburn C. B. Пат. США 3220799, 1965 г.
288. Frazer J. W., J. Inorg. a. Nucl. Chem., **11**, 166 (1959).
289. Gould J. R., Smith R. A., пат. ФРГ 1138382, 1962 г.
290. Chem. Eng. News, **38**, № 38, 85 (1960).
291. Англ. пат. 895943, 1962 г.
292. Пат. ФРГ 1147204, 1963 г.
293. Панкратов А. В., Соколов О. М., авт. свид. СССР 255215, 24. У 1968 г.
294. Панкратов А. В., Соколов О. М., Савенкова Н. И., авт. свид. СССР 220964, 1 VII. 1961 г.
295. Панкратов А. В., Соколов О. М., Савенкова Н. И., ЖНХ, **9**, 2030 (1964).

296. Панкратов А. В. Соколов О. М. ЖНХ, **11**, 1497 (1966).
297. Roesky H. W., Glemser O. Vogmann D. Angew. Chem., **76**, 713 (1964).
298. Milligan D. E. Jасох М. Е. J Chem. Phys. **40**, 2461 (1964).
299. Капралова Г А. Шилов А. Е. Кинетика и катализ, **2**, 362 (1964).
300. Дьячковский Ф. С. Шилов А. Е. Усп. хим. **35**, 699 (1966).
301. Капралова Г А., Русин Л. Ю. и др., ДАН СССР (химия), **150**, 1282 (1963).
302. Панкратов А. В., Жеребина О. Г., авт. свид. СССР 190904, 7 VIII 1962 г Бюл. изобр. № 3 (1967).
303. Austin F A. Mason R. W Inorg. Chem. **2**, 646 (1963).
304. Панкратов А. В. Жеребина О. Г ЖНХ, **9**, 2031 (1964).
305. Ruff O. Hanke E. Z. anorg. allg. Chem. **197**, 394 (1931).
306. Mogrow S., Perry D. D. Cohen M. S. J. Am. Chem. Soc., **81**, 6333 (1959).
307. Mogrow S., Perry D. D. et al. J. Am. Chem. Soc. **82**, 5301 (1960).
308. Панкратов А. В., Соколов О. М., авт. свид. СССР 209420, 23/I 1965. Бюл. изобр. № 5 (1968).
309. Панкратов А. В., Соколов О. М., Мирошниченко Д. С., авт. свид. СССР 223792, 28/IV.1967, Бюл. изобр. № 25 (1968).
310. Панкратов А. В. Соколов О. М. ЖНХ, **13**, 2881 (1968).
311. Панкратов А. В. Соколов О. М. ЖНХ, **13**, 3139 (1968).
312. Панкратов А. В., Соколов О. М. ДАН СССР (химия), **182**, 116 (1968).
313. Lawton E. A. Weber J Q. J Am. Chem. Soc. **81**, 4755 (1959).
314. Lawton E. A., Cain E. et al. J Inorg. a. Nucl. Chem., **17**, 188 (1961).
315. Lawton E. A. Weber J Q. J Am. Chem. Soc. **85**, 3595 (1963).
316. Glemser O. Lüdemann H. Z. anorg. allg. Chem. **286**, 168 (1956).
317. Lawton E. A. Weber J. Q. франц. пат. 1319900, 1962 г.
318. Lawton E. A. Weber J. Q. пат. ФРГ 1180721, 1964 г.
319. Lawton E. A. Weber J. Q. пат. США 3294495, 1966 г.
320. Grakauskas V., Abstracts. 140 National Conference of the American Chemical Society Chicago, 1961.
321. Groves K. O., Rausch D. A., Davis R. A., пат. США 3228747, 1966 г.

322. Angew. Chemie, **74**, 2 (1962).
323. Wiesboeck R. A. Ruff J K. Inorg. Chem. **4**, 123 (1965).
324. Kelly D. H. Sukornick B. англ. пат. 1029707, 1966 г.
325. Kelly D. H. Sukornick B. пат. ФРГ 1244742, 1967 г.
326. Maуа W., Inorg. Chem., **3**, 1063 (1964).
327. Никитин И. В., Росоловский В. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., № 2, 266 (1968).
328. Никитин И. В., Канд. дис., МГУ, 1970 г
329. Ruff O., Z. anorg. Chem., **197**, 273 (1931).
330. Glemser O., Schroeder J Кпаак J Chem. Ber., **99**, 371 (1966).
331. Пат. США 3232474, 1966 г.
332. Пат. США 3043662, 1962 г.
333. Франц. пат. 1210511, 1960 г.
334. Watanabe N. Ishigaki I. J. Electrochem. Soc., **34**, 77 (1966).
335. Schmeisser M., Patent Specification 840026, 1960.
336. Панкратов А. В. Хананова Э. Я. ЖНХ, **7**, 7 (1962).
337. Якубович А. Я., Энглин М. А. Макаров С. П., ЖОХ, **30**, 2374 (1960).
338. Shamir J., Binenboym J Inorg. a. Nucl. Chem. Letters, **2**, 117 (1966).
339. Schoenfelder C. W., J. Sci. Instr., **39**, 88 (1962).
340. Martin K. J., пат. США 3330800, 1965 г
341. Пат. США 3350172, 1967 г
342. Пат. США 3350172, 1967 г
343. Франц. пат. 1484472, 1967 г
344. Пат. США 3350172, 1967 г
345. Cleaver C. S., пат. США 2958634, 1960 г.
346. Пат. ФРГ 1244131, 1967 г
347. Анг. пат. 1029707, 1966 г
348. Klorotek D. L. Hobrock B. G. Inorg. Chem. **6**, 1750 (1967).
349. Пат. США 3357803, 1967 г
350. Wiesboeck R. A. Ruff J K. Inorg. Chem. **4**, 1497 (1965).
351. Grzechowiak J Kerr J A., Trotmann Dickenson A. F., J Chem. Soc., **1965**, 5080.
352. Graham W H Parker C. O. J Org. Chem. **28**, 850 (1963).
353. Ruff O. Haub L. Z. anorg. allg. Chem. **498**, 32 (1931).
354. Ruff O., Angew. Chemie, **47**, 739 (1933).
355. Gardner D. M., Knipe W W Macley C. J. Inorg. Chem., **2**, 416 (1963).
356. Knipe W W Mackley C. J пат. США 3314770, 1967 г.
357. Freeman J. P., Petry R C., пат. США 3101997, 1963 г.

358. Lawton E. A. Weber J. Q. пат. США 3077377, 1963 г.
359. Firth W. C. Inorg. Chem., 4, 254 (1965).
360. Christie K. O., Inorg. Chem., 8, 1539 (1969).
361. Marshall M. D., пат. США 327397, 1966 г.
362. Frazer G. W. Shreeve J. M. Inorg. Chem., 6, 1711 (1967).
363. Zaborowski L. M. Shreeve J. M., Inorg. Chem. 10, 407 (1971).
364. Ruff J. K., Merritt R. F., Inorg. Chem., 7, 1219 (1968).
365. Schmeisser M. Sartori P. Z. Naturforsch. 21, 314 (1966).
366. Schmeisser M. Sartori P. Angew. Chemie, 71, 523 (1959).
367. Lipscomb R. D. пат. США 3043662, 1959 г.
368. Lipscomb R. D., пат. США 2972519, 1961 г.
369. Sausen G. N., пат. США 3055740, 1962 г.
370. Hurst G. L. Khayat S. I. J. Am. Chem. Soc. 87, 1620 (1965).
371. Zaborowski L. M. Pullen K. E. Shreeve I. M., Inorg. Chem., 8, 2005 (1969).
372. Lawton E. A. Seehan D. F. пат. США 3244483, 1966 г.
373. Пат. США 3092459, 1963 г.
374. Aynsley E. E., Hetherington G. Robinson P., J. Chem. Soc., 1954, 1119.
375. Schmeisser M., пат. ФРГ 918506, 1954 г.
376. Bartlett N., Beaton S. P. Iha N. K., J. Am. Chem. Soc., 88, 168 (1966).
377. Bartlett N. Beaton S. P. J. Am. Chem. Soc. 88, 167 (1966).
378. Англ. пат. 1038840, 1966 г.
379. Christie K., Maya W. Inorg. Chem. 8, 1253 (1969).
380. Пат. США 3341293, 1967 г.
381. Англ. пат. 1066679, 1967 г.
382. Кемп Г. А., англ. пат. 1066680, 1967 г.
383. Lawton E. A. Pilipovich D. пат. США 7260449, 1968 г.
384. Панкратов А. В. Труды II Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов. Москва. 1970, см. с. 4.
385. Roesky H. W., Bormann D., Glemser O. Kurzachr. Akad. Wiss. Goettingen., 2, 51 (1966).
386. Панкратов А. В., Савенкова Н. И., авт. свид. СССР 190355, 9/II 1966 г., Бюлл. изобр. № 2 (1966).
387. Ruff J. K., Inorg. Chem., 5, 1791 (1966).
388. Панкратов А. В. Савенкова Н. И. ЖНХ, 13, 2610 (1968).
389. Christie K. O., Guertin J. P., Pavlath A. E. J. Inorg. a. Nucl. Chem. Letters, 2, 83 (196 ).
390. Tolberg W. E., Rewick R. T et al. J. Inorg. a. Nucl. Chem. Letters, 2, 79 (1966).
391. Синельников С. М., Росоловский В. Я. ДАН СССР (химия), 194, 1341 (1970).

392. Price W C., Disc. Faraday Soc., **35**, 201 (1963).
393. Wilson J. N., Advan. Chem. Ser. **54**, 30 (1965).
394. Tolberg W E. Rewick R. T. et al., Inorg. Chem., **6**, 1156 (1967).
395. Guertin J. P., Christie K. O. Inorg. Chem., **5**, 1921 (1966).
396. Chem. Eng. News, **45**, № 25, 80 (1967).
397. Guertin J. P., Pavlath A. E. Abstracts. 4 Symposium on Fluorine Chemistry, Colorado, 1967.
398. Guertin J. P., Abstracts. 2 European Symposium on Fluorine Chemistry. Goettingen, 1968.
399. Christie K. O. Guertin J. P. et al. Inorg. Chem., **6**, 533 (1967).
400. Grakauskas V., Remanick A. H. J Amer Chem. Soc., **90**, 3839 (1968).
401. Grakauskas V., Abstracts. 3 Symposium on Fluorine Chemistry. München, 1965.
402. Stevens T E., Tetr. Letters (1967), 3017
403. Ruff J K., J Am. Chem. Soc., **87**, 1140 (1965).
404. Young A. R., Moy D., Inorg. Chem., **6**, 178 (1967).
405. Weidlein I. Dehnicke K., Z. anorg. allg. Chem., **348**, 278 (1966).
406. Condrate R. A. Nakamoto K. Appl. Spectr. **3**, 169 (1963).
407. Craig A. D., Ward G. A. Whight C. M., Advan. Chem. Ser., **54**, 148 (1965).
408. Gortsema F. P., Toeniskoetter R. H. Inorg. Chem., **5**, 1925 (1966).
409. Wamser C. A., Fox W B. Sukornick B. Inorg. Chem., **8**, 1249 (1969).
410. Christie K. O., Maya W., Inorg. Chem., **8**, 1253 (1969).
411. Aynsley E. E., Hetherington G. Robinson P L. J Chem. Soc., **1954**, 1119.
412. Geichman J. R., Smith E. A. Ogle P. R. Inorg. Chem. **2**, 1012 (1963).
413. Whitney E. D., MacLaren R. O. et al. J. Am. Chem. Soc., **86**, 4340 (1964).
414. Dost F. N., Fingh A. et al., J Inorg. a. Nucl. Chem. **31**, 3765 (1969).
415. Dibeler V H. Walker J. A. J. Chem. Phys. **52**, 1248 (1969).
416. Plato V Hartford W D. Hedberg K., J. Chem. Phys., **53**, 3488 (1970).
417. Басов Н. Г., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В. ДАН СССР (Физика), **198**, 1043 (1971).
418. Басов Н. Г., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В. Скачков А. Н. Письма в ЖЭТФ, **14**, 251 (1971).
419. Lyman I., Jensen R. Chem. Phys. Letters, **13**, 421 (1972).
420. Барашев П. П., Тальрозе В. Л., Химия высоких энергий, **5**, 30 (1971).

**Александр Валентинович  
Панкратов**

**Химия фторидов азота**

Редактор Г. Н. Гостеева  
Технический редактор В. В. Коган  
Художник Е. В. Бекетов  
Корректоры М. С. Хрипунова,  
Р. А. Шкиперова

Т-07067 Сдано в наб. 19/XII 1972 г. Подп.  
в печ. 28/V 1973 г. Формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>.  
Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 13.86.  
Уч.-изд. л. 13,03. Тираж 2600 экз. Зак. 1246.  
Изд. № 40. Цена 88 коп.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стро-  
мынка, 23.

Московская типография № 11 «Союзполиграф-  
прома» при Государственном комитете Совета  
Министров СССР по делам издательств, по-  
лиграфии и книжной торговли.  
Москва, 113105, Нагатинская ул.

В магазинах книготоргов имеется в продаже

ЭВЕРЕСТ Д. А.

**ХИМИЯ БЕРИЛЛИЯ.** Пер с англ.

1968, 7 л. 1 р. 04 к.

В монографии изложены свойства основных соединений бериллия как неорганических, так и органических. Наиболее подробно изложены свойства галогенидов бериллия. Отдельная глава посвящена технологии переработки бериллиевых руд до металлического бериллия.

Глава, посвященная аналитической химии бериллия, содержит разработанные в последние годы методы определения этого элемента, в том числе методы радиометрического анализа, спектральные и полярографические методы. Приведены материалы по токсичности бериллия и требования техники безопасности при работе в бериллиевых лабораториях. Подробно рассмотрены ядерные свойства бериллия.

Книга предназначена для инженеров и научных работников, работающих в области химии и технологии бериллия, а также для научных работников, специализирующихся в области неорганической химии.

*В случае отсутствия книги в магазинах книготоргов заказ следует направлять по адресу: Москва, К-50, ул. Медведева, д. 1, отдел «Книга — почтой» магазина № 8 «Техническая книга». Заказанная книга будет выслана наложенным платежом.*