

546.162/546.171.5

ХИМИЯ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ АЗОТА

А. В. Панкратов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	336
II. Строение молекулы трифторида азота	336
III. Тетрафторгидразин	338
IV. Дифторамин и хлордифторамин	346
V. Азид фтора и изомеры дифтордиазина	349

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы в иностранной литературе появляется все больше высказываний об исследованиях нового класса соединений, объединяемых по признаку наличия групп NF или NF₂. Интерес в США к соединениям, содержащим группы NF₂, связан с их использованием в качестве компонентов реактивных топлив¹. Публикуемые работы касаются главным образом простейших газообразных фторидов азота, большинство из которых являются реагентами для синтезов соединений, содержащих группу NF₂. К числу таких фторидов азота относятся тетрафторгидразин, два изомера дифтордиазина, дифторамин, хлордифторамин, азид фтора.

Настоящий обзор посвящен химии перечисленных фторидов азота. Глава о строении молекулы трифторида азота, не представляющая собой полного обзора всех литературных данных, приводится лишь для более правильного понимания свойств фторидов азота.

II. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ТРИФТОРИДА АЗОТА

Геометрию молекулы трифторида азота изучали методами дифракции электронов^{2,3} и микроволновой спектроскопии⁴; данные о размерах молекулы трифторида азота получены также из исследований ИК-спектра и измерений дипольного момента.

Молекула трифторида азота представляет собой равностороннюю трехгранную пирамиду с углом при вершине, равным 102°, расстоянием N—F 1,37 Å и расстоянием F...F 2,14 Å.

Экспериментально определенные межатомные расстояния N—F в молекуле NF₃ находятся в хорошем соответствии с величиной межатомного расстояния N—F, рассчитываемой из формулы Шомейкера — Стивенсона⁵:

$$r_{A-B} = r_A + r_B - 0,09(X_A - X_B),$$

в которой r_A и r_B — ковалентные радиусы атомов A и B; X_A и X_B — электроотрицательности атомов A и B. Так как $r_F = 0,72$ Å, $r_N = 0,74$ Å, $X_F - X_N = 0,95^6$, то $r_{A-B} = 1,38$ Å.

Приведенная формула учитывает ионный характер связи. Поэтому соответствие экспериментальной и расчетной величин указывает на то, что связь $N-F$ носит частично ионный характер.

Средняя величина энергии связи $N-F$, определяемая из теплоты образования трифторида азота ($\Delta H = -29,7 \pm 1,8$ ккал/моль.⁷), равна 66,3 ккал/моль. Энергия диссоциации первой связи D_{N-F} определяется⁸⁻¹⁰ из термохимического уравнения:

$$\Delta H_{NF_3} = \Delta H_{NF_2} + \Delta H_F - D_{N-F},$$

в котором $\Delta H_{NF_2} = 9,8 + 2,1$ ккал/моль (см. гл. III); $\Delta H_F = 18,9 \pm 0,5$ ккал/моль¹¹; отсюда $D_{N-F} = 58,4 \pm 4,4$ ккал/моль. Принимая, что энергии диссоциации двух других связей $N-F$ одинаковы, находим, что они равны $70,5 \pm 1,6$ ккал/моль.

Таким образом, в молекуле трифторида азота, в отличие от молекул аммиака и многих других неорганических веществ¹², энергия диссоциации первой связи меньше энергии диссоциации последующих связей.

Риз и Дибелер¹³ сняли масс-спектр трифторида азота, определили потенциал появления ионов NF_2^+ и NF^+ и рассчитали потенциал ионизации радикалов NF_2 и NF . Потенциал появления $A \geq I + D_{связ.}$, где I — потенциал ионизации, $D_{связ.}$ — энергия связи. Рассчитанный из данных¹³ с учетом последних величин энергий связей $N-F$ в трифториде азота и экспериментальных данных Херрона и Дибелера¹⁰, потенциал ионизации I_{NF_2} равен $11,9 \pm 0,2$ eV, а $I_{NF} = 12,4 \pm 0,3$ eV.

Дипольный момент трифторида азота определил Рамасвами^{14, 15}, который нашел значения диэлектрической проницаемости ϵ при -80 , -33 , 25 и 95° и рассчитал дипольный момент $\mu = 0,21$ D.

Столь малая величина дипольного момента* вызывает удивление. Почти все авторы, изучавшие строение молекулы трифторида азота, пытались дать свою трактовку этого вопроса. Удовлетворительное количественное решение вопроса, несмотря на отдельные попытки^{16, 17}, отсутствует. Качественное объяснение^{2, 4, 18, 19, 20} состоит в том, что на момент связи атомов N и F накладывается момент, образованный свободными электронами N и F за счет s , p -гибридизации. Этот момент должен иметь противоположный знак.

Инфракрасный спектр трифторида азота²¹⁻²³ содержит четыре основные частоты: 907 см⁻¹, $\nu_3(E)$ — дважды вырожденное валентное колебание; 1031 см⁻¹ $\nu_1(A_1)$ — полносимметричное валентное колебание; 642 см⁻¹, $\nu_2(A_1)$ — полносимметричное деформационное колебание; 497 см⁻¹, $\nu_4(E)$ — дважды вырожденное деформационное колебание.

Трифторид азота поглощает свет, начиная с длин волн < 1800 Å²⁴. В ультрафиолетовом спектре трифторида азота не наблюдаются какие-либо линии или полосы поглощения; весь электронный спектр выглядит как сплошной. Была сделана попытка²⁴ определить коэффициенты поглощения α в зависимости от длины волны λ , рассчитывая обнаружить дискретный характер спектра по характеру кривой $\alpha = f(\lambda)$. Однако α монотонно растет с уменьшением λ . Интенсивное поглощение наблюдается при 960 Å, что, по мнению авторов²⁴, соответствует энергии ионизации NF_3 (934 Å).

* Для сравнения укажем, что дипольный момент аммиака равен $1,46$ D.

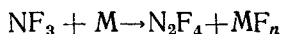
III. ТЕТРАФТОРГИДРАЗИН

Тетрафторгидразин N_2F_4 впервые получили в 1958 г. Кольбарн и Кеннеди²⁵ по реакции конверсии трифторида азота. Это соединение вызвало большой интерес среди химиков и за два года со времени первого синтеза появилось пять различных методов его получения.

В сентябре 1960 г. опубликовано сообщение о реализации фирмой Штауфер Кемикл (США) промышленного производства тетрафторгидразина конверсией трифторида азота над углем²⁶. Большинство методов представляет собой варианты первоначального синтеза Кольбарна.

1. Методы синтеза тетрафторгидразина

Кольбарн и Кеннеди²⁵ получили тетрафторгидразин путем термического превращения трифторида азота над нержавеющей сталью, медью, мышьяком, сурьмой, висмутом; реакция протекает по схеме:



При применении медных стружек реакцию проводили в проточном реакторе при 375° со временем контакта 13 минут; превращение трифторида азота составляло 42—62%; выход тетрафторгидразина 62—71% от превращенного трифторида азота. В ходе реакции образуется пленка фторида меди, которая нарушает стационарное течение процесса²⁷. Условия синтеза меняются в зависимости от применяемого металла. Так, превращение над мышьяком²⁸ происходит при 250 — 300° .

Модификацией метода Кольбарна является синтез тетрафторгидразина при термическом превращении трифторида азота в контакте с жидкой ртутью²⁷, а также синтез N_2F_4 из трифторида азота в контакте с углем²⁶.

Дрезднер, Тламк и Юнг²⁷ установили, что трифторид азота хорошо реагирует со ртутью при оптимальных температурах 320 — 330° с образованием тетрафторгидразина при скорости потока NF_3 , равной 40 мл/мин, времени барботажга газа через жидкую ртуть, равном 30—60 сек; превращение трифторида азота составляет 72%, а выход тетрафторгидразина в расчете на ковертированный трифторид азота 60%*. Особое внимание при этой реакции обращается на отсутствие в реагентах воды и кислородсодержащих веществ.

Методом синтеза тетрафторгидразина, получившим промышленное решение, является реакция конверсии трифторида азота над углем²⁶. Процесс состоит в контакте трифторида азота с подвижным слоем угля при $400 \pm 10^\circ$; скорость газа 14,9 мл/сек, время контакта — несколько секунд, выход тетрафторгидразина 75% при 75%-ной конверсии трифторида азота. В процессе, кроме тетрафторгидразина, образуются гексафторэтан (т. кип. — 76°), трифторид азота и четырехфтористый углерод.

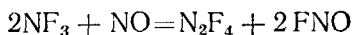
Для выделения тетрафторгидразина Джонсон²⁹ предложил метод, основанный на различной растворимости продуктов реакции в ряде растворителей (хлороформ, хлорбензол, бензол, циклогексан, метанол).

Фразер³⁰ получил тетрафторгидразин наряду с дифтордиразином по реакции конверсии трифторида азота в электрическом разряде в присутствии паров ртути. Реакцию проводят при напряжении разряда 2900—3100 В, давлении 1—4 мм рт. ст. Максимальное превращение трифторида азота равно 16%. Продуктами реакции являются тетрафторгидра-

* Сообщение авторов, что в ходе реакции образуется в небольших количествах активный изомер дифтордиразина, по-видимому, ошибочно.

зин, выход которого составляет 50—60% от конвертированного трифторида азота, дифтордиазин (выход 12—16%), а также фторид ртути и азот.

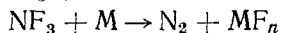
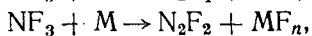
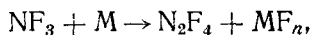
Предложен³¹ процесс получения тетрафторгидразина, основанный на реакции:



Процесс осуществляют в протоке при 150—800°, временах контакта 0,01 сек.—15 мин., молярном отношении NF_3 к NO , равном 0,5—2.

Перечисленными работами исчерпываются методы синтеза тетрафторгидразина, основанные на реакции превращения трифторида азота.

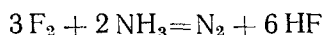
Наличие наряду с тетрафторгидразином в продуктах реакции азота показывает, что реакция заключается в связывании одного или нескольких атомов фтора молекулы трифторида азота применяемым гетерогенным реагентом. Процесс конверсии трифторида азота в присутствии гетерогенного реагента состоит из трех параллельных реакций:



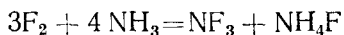
Образующийся дифтордиазин разлагается термически или взаимодействует с M , поэтому в условиях термических синтезов дифтордиазин практически отсутствует. При синтезах в разряде время нахождения газа в зоне реакции мало, условия для разложения дифтордиазина менее благоприятны, и выход дифтордиазина становится большим.

Тetraфторгидразин может быть получен с малым выходом фторированием аммиака.

Гомогенную реакцию между фтором и аммиаком в газовой фазе изучил Руфф³². Реакция протекала по уравнению:



Однако наблюдалась также побочная реакция:



Выход трифторида азота не превышал 6% по расчету на поглощенный фтор. Руфф установил присутствие других фторидов азота, которые, однако, не были выделены.

В отличие от Руффа, Морроу³³⁻³⁵ применял медную насадку в реакторе, которая позволила провести реакцию более мягко. Реакцию проводили при 18°. Выход продуктов зависел, прежде всего, от соотношения между фтором, аммиаком и азотом, а также от характера заполнения и качества насадки. При молярных отношениях $\text{NH}_3 : \text{F}_2 : \text{N}_2 = 1,5-2 : 1 : 5$ максимальный выход тетрафторгидразина составлял 11% трифторида азота 24% (в расчете на реагирующий фтор).

Клевер³⁶ предложил электрохимический метод получения фторидов азота, в том числе тетрафторгидразина. Метод Клевера аналогичен обычным реакциям получения трифторида азота при электролизе. Особенностью работы является введение в электролит (бифторид аммония) различных фторидов: BF_3 , PF_5 , HF .

Газообразные продукты электролиза, очищенные от фтористого водорода, состоят из трифторида азота (90 мол. %), тетрафторгидразина (не более 4%) и дифтордиазина (не более 5%).

Тetraфторгидразин рассматривают в США^{37, 38} как окислитель реактивных топлив. Промышленность США производит по реакции трифторида азота с углем два сорта тетрафторгидразина — технический про-

дукт, содержащий 96% N_2F_4 , и продукт, содержащий 99% N_2F_4 . Тетрафторгидразин в количестве 1,4 кг транспортируется в стальном баллоне при давлении 7 атм³⁹.

В 1961 г. стоимость тетрафторгидразина в США составляла 200 долларов за килограмм, но считалось возможным снижение его стоимости до уровня цен на фтор³⁷.

2. Физико-химические свойства тетрафторгидразина

Тетрафторгидразин — бесцветное вещество, обладающее характерным запахом, похожим на запах фтора*. Физические свойства тетрафторгидразина приведены в табл. 1. Теплоту образования N_2F_4 определил Армстронг⁴⁰ по реакции тетрафторгидразина с аммиаком $3N_2F_4 + 4NH_3 = 12HF + 5N_2$. Частоты тетрафторгидразина в инфракрасном спектре даны в табл. 2⁴¹.

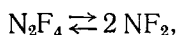
В масс-спектре тетрафторгидразина⁴² наибольший процент составляют ионы NF_2^+ и NF^+ . Определен также спектр ядерного магнитного резонанса тетрафторгидразина²⁵.

Строение молекулы тетрафторгидразина изучено недостаточно. Принимая, что межатомные расстояния N—F в тетрафторгидразине равны расстояниям N—F в трифториде азота, а расстояние N—N такое же, как в гидразине, Лайд и Манн⁴³ нашли, что угол F—N—F равен 108°, угол N—N—F=104°, а угол поворота групп NF_2 составляет 65°. При этом Лайд и Манн предполагают для тетрафторгидразина, аналогично гидразину, *цис*-структуру.

Энергия диссоциации связи N—N в тетрафторгидразине является теплотой равновесного процесса $N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$. Последняя определялась экспериментально (см. ниже). Она равна $21,5 \pm 1,6$ ккал/моль¹⁰** (В^{44,45} энергия связи N—N сильно завышена из-за неучета реакции $N_2F_4 = 2NF_2$).

Средняя энергия связи N—F в радикале NF_2 , определяемая из теплоты образования радикала ($\Delta H = 9,8 \pm 2,1$ ккал/моль) равна 71,0 ккал/моль. Эта же величина энергии связи принимается в качестве средней величины энергии связи N—F в тетрафторгидразине.

Важнейшей характеристикой молекулы тетрафторгидразина является его способность к равновесной диссоциации на радикалы NF_2 :



открытой Кольбарном и Джонсоном^{8,42}***. Протекание этой реакции можно считать определенно установленным.

В УФ-спектре тетрафторгидразина имеется полоса поглощения с максимумом при 2600 Å. Интенсивность поглощения увеличивается при повышении температуры и уменьшении давления. Эту полосу поглощения Кольбарн и Джонсон⁸ рассматривают как поглощение радикалом NF_2 .

В ИК-спектре тетрафторгидразина⁴⁸, снятом при давлении 1—10 мм рт. ст. и температурах 25—175°, появляются новые линии

* Часто наблюдаемая окраска жидкого тетрафторгидразина в различные цвета (розовый, синий, зеленый), меняющиеся с температурой жидкости, объясняется присутствием в тетрафторгидразине примесей окиси азота.

** Для сравнения: энергия диссоциации связи N—N в гидразине равно 60 ккал/моль⁴⁶

*** Впервые о соединении NF_2 сообщил в 1931 г. Руфф⁴⁷, который получил при реакции между фтором и аммиаком новое вещество, определил его температуру кипения (—125°) и идентифицировал его по молекулярному весу как NF_2 . Однако сам же Руфф указывал на ненадежность этого вывода. В настоящее время результаты Руффа следует считать ошибочными.

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства фторидов азота

Вещество	Молекулярный вес	Т. кип., °C	Т. пл., °C	Упругость пара мм рт. ст.	Теплота парообразования, ккал/моль	Константа Грюна	Критические условия		Удельный вес, г/см ³	Стандартная энтальпия образования, ккал/моль
							t, °C	P, атм		
Трифторид азота NF ₃	71	-129	-208,5	$\lg P = 4,27264 - \frac{613,330}{T}$	2,769	19,94	-40,90	44,72	$d = 2,103 - 3,294 \cdot 10^{-3} T - 4,675 \cdot 10^{-6} T^2$	-29,7 ± 1,8
Тетрафторгидразин N ₂ F ₄	104	-73 -74	около -162°	$\lg P = -\frac{862,9}{T} + 7,2163^{41*}$	3,170	—	36 37,5	77 ²⁵ 54 ³⁷	1,5 при -100°	-2 ± 2,5
Дифторамина NF ₂ H	53	-23	-131 ²⁸ -116 ⁶¹	$\lg P = -\frac{1298}{T} + 8,072$	5,940	23,7	130	93	$d = 1,424 - 0,00202t$ $d_{-23} = 1,378$	—
Хлордифторамин NF ₂ Cl	87	-62	между -183 и -196	$\lg P = -\frac{950}{T} + 7,478$	4,350	— 21,0	—	—	—	—
Азид фтора FN ₃	61	ориентировочно -82	ориентировочно -154	—	—	—	—	—	—	—
Транс-изомер дифтордиамина N ₂ F ₂	66	-111,4	-172	$\lg P = -\frac{742,3}{T} + 7,470$	3,400	—	-13	55	—	—
Активный изомер дифтордиамина N ₂ F ₂	66	-105,7	ниже -195	$\lg P = -\frac{803,0}{T} + 7,675$	3,670	—	-1	70	—	+25,3 ± 2,0

* Имеются также другие данные: $\lg P = -\frac{692}{T} + 6,33^{25}$; $\lg P = 6,9643 - \frac{811^{37}}{T}$.

(1074 см^{-1}), отсутствующие в спектре молекулы тетрафторгидразина. Эти линии полностью обратимы при изменении условий. Они также могут быть отнесены к линиям радикала NF_2 .

В спектре электронного парамагнитного резонанса тетрафторгидразина⁴⁹ при давлении 20—40 мм рт. ст. и температурах 67—162° обнаруживается широкая полоса, которую естественно связать с образованием радикала NF_2 , имеющего один неспаренный электрон.

Равновесие $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\text{NF}_2$ изучено рядом физико-химических методов.

Джонсон и Кольбарн⁸ исследовали реакцию методами измерения прироста давления и поглощения монохроматического света $\lambda = 2600 \text{ \AA}$.

В первом методе находилась по приросту давления K_p при различных температурах и определялись коэффициенты A и B уравнения $\lg K_p = -\frac{A}{T} + B$, из которых рассчитывались изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS . Во втором методе определялась зависимость интенсивности поглощения света радикалом NF_2 от температуры и вычислялось изменение энтальпии ΔH .

Джонсон и Кольбарн изучали реакцию обоими методами в интервале температур 25—150° и интервале давлений 0,6—0,1 атм.

Установленная зависимость K_p от T имеет вид:

$$\lg K_p = -\frac{4,239 \cdot 10^3}{T} + 8,519,$$

откуда $\Delta H = 19,85 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta S = 39,90 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$. Метод поглощения света дает $\Delta H = 21,7 \text{ ккал/моль}$.

ТАБЛИЦА 2

Частоты в ИК-спектрах фторидов азота

Соединение	Линии в спектре
Трифторид азота NF_3	Очень сильная линия 907 см^{-1} Сильная линия 1031 см^{-1} Линии средней интенсивности 1809, 1929 см^{-1} Слабые линии 497, 642, 985, 1135, 1525 см^{-1}
Тетрафторгидразин N_2F_4	Сильные линии 968, 10140, 700 см^{-1} Линии средней интенсивности 459, 1937 см^{-1} Слабые линии 469, 513 см^{-1}
Дифторид азота NF_2	Газ 1074,3 см^{-1} Матрица 1069,6; 573,4; 930,7 см^{-1}
Дифторамин NF_2H	Сильные дублетные линии 1430, 1282, 980 см^{-1} Триплет 893 см^{-1}
Хлордифторамин ClNF_2	Сильные линии: триплет 927 см^{-1} дублет 855 см^{-1} триплет 695 см^{-1} Линии средней интенсивности 747 см^{-1} Слабые линии 1851, 1756, 1696, 1370 см^{-1}
Транс-изомер дифтордiazина N_2F_2	Сильная линия 989 см^{-1} Линии средней интенсивности 1996, 1581, 1434, 1366, 421, 360 см^{-1}
Активный изомер дифтордiazина N_2F_2	Сильные линии 737, 896, 952, 1524 см^{-1} Линии средней интенсивности 1774 см^{-1}

По данным⁸ можно рассчитать степень диссоциации тетрафторгидразина в зависимости от температуры и давления (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Степень диссоциации тетрафторгидразина (α)*

t° \ P , атм	1		$1 \cdot 10^{-1}$		$1 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-3}$	
	K_p	α	K_p	α	K_p	α	K_p	α
150	$3,67 \cdot 10^{-2}$	0,9	$3,02 \cdot 10^{-2}$	0,26	$2,96 \cdot 10^{-2}$	0,65	$2,95 \cdot 10^{-2}$	0,94
100	$1,94 \cdot 10^{-3}$	0,02	$1,30 \cdot 10^{-3}$	0,05	$1,24 \cdot 10^{-3}$	0,18	$1,23 \cdot 10^{-3}$	0,50
25	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,004	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,01	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,04	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,12
-100	10^{-16}	10^{-8}	10^{-16}	$1,14 \cdot 10^{-8}$	10^{-16}	$4 \cdot 10^{-8}$	10^{-16}	10^{-8}

* Расчет может быть строгим лишь в интервале 100—150°, для которого дается переводный множитель от K_f к K_p . В других температурных интервалах расчет может быть выполнен лишь при допущении независимости от давления (концентрации) коэффициентов B_1 и B_2 уравнения $\lg K_p = -\frac{B_1}{T} + B_2$.

Равновесие $N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$ изучали также методом электронного парамагнитного резонанса⁴⁹. Исследование заключалось в определении ΔH реакции по измерению зависимости резонансного пика радикала от температуры газа.

Для ΔH найдена величина 19,3 ккал/моль (Кеннеди и Кольбарн⁵⁰ принимают для ΔH величину 19,8+0,8 ккал/моль).

Масс-спектроскопическим методом⁹ установлено, что ΔH реакции составляет $21,5 \pm 1,6$ ккал/моль. Таким образом, величины ΔH реакции, определенные четырьмя независимыми методами, удовлетворительно согласуются.

Из термохимического уравнения:

$$\Delta H_{N_2F_4} = 2\Delta H_{NF_2} - D_{N-N}$$

определяется теплота образования газообразного NF_2 , равная

$$\Delta H = 9,8 \pm 2,1 \text{ ккал/моль при } +25^\circ.$$

Гармони и другие исследовали ИК-спектр радикала NF_2 , находящегося в газообразном состоянии⁴⁸ и в твердом виде в матрице азота при -253° ⁵¹ (табл. 2). Частота 1074 см^{-1} относится к симметричному валентному колебанию.

Из данных ИК-спектра, при допущении о равенстве межатомных расстояний $N-F$ в NF_2 и NF_3 было найдено значение угла $F-N-F$, равное 104° .

Рассчитаны термодинамические функции NF_2 ⁵¹.

3. Химические свойства тетрафторгидразина

Тетрафторгидразин склонен к двум типам химических реакций:

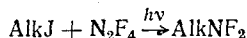


Реакции типа (I) (радикальные) объясняются способностью тетрафторгидразина относительно легко диссоциировать по связи $N-N$. Именно поэтому тетрафторгидразин является хорошим синтетическим реагентом для введения группы NF_2 .

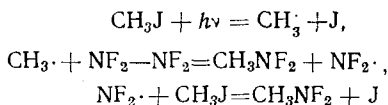
В настоящее время известны два случая радикальных реакций типа (I). В первом случае диссоциация связи $N-N$ происходит при действии

на тетрафторгидразин какого-либо свободного радикала, образовавшегося при фотохимической диссоциации вещества, реагирующего с N_2F_4 . Во втором — радикалы NF_2 образуются в результате реакции $N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$.

По данным Фразера⁵², смесь иодистого метила (или иодистого этила) и тетрафторгидразина, не взаимодействующая при комнатной температуре в темноте, начинает быстро реагировать при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны $\lambda \geq 2600 \text{ \AA}$:



В продуктах реакции, помимо $AlkNF_2$, содержатся элементарный иод, HCN , NF_2H . Реакция CH_3J с N_2F_4 , по-видимому, состоит из следующих стадий:



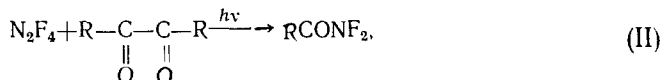
При взаимодействии $AlkJ$ и тетрафторгидразина в присутствии окиси азота получается⁵³ N-фтор-N'-трифторметилдиазин-N' $CF_3-N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow N-F \end{smallmatrix}$ — первый

представитель соединений с группой $-N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow N-F \end{smallmatrix}$. Механизм образования из тетрафторгидразина группы $=N-F$ непонятен.

Петри и Фриман⁵¹ провели фотохимические реакции I—V.

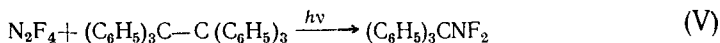
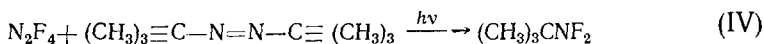
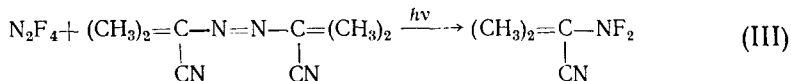


Реакция протекала в сосуде из пирекса под действием УФ-света при 80° в избытке хлора. По мнению авторов, реакция является равновесной;



где $R=H, CH_3, C_6H_5$.

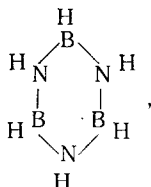
При реакции смеси, содержащей 0,06 моля биацетила и 0,06 моля тетрафторгидразина, облучаемой полихроматическим светом ртутной лампы в течение 16 часов, образовалось 0,077 моля CH_3CONF_2 , с выходом 80% (в расчете на конвертированный тетрафторгидразин);



Реакции I—V, по-видимому, проходят через стадию фотохимического образования органических радикалов (или атомов хлора), взаимодействующих затем с тетрафторгидразином.

Второй случай превращения тетрафторгидразина осуществляется в реакции тетрафторгидразина с ацетальдегидом при 150° ⁵⁴, а также в реакции диборана с тетрафторгидразином⁵⁵, протекающей при $140-160^\circ$ и парциальном давлении тетрафторгидразина, меньшем 50 мм рт. ст.

При взаимодействии тетрафторгидразина с дибораном Петри и Фразер получили смесь фторбордиазинов с общей формулой $B_3N_3H_nF_{6-n}$, а также BF_3 , B_5H_9 , H_2 , N_2 и $BF_3 \cdot NH_3$. При разделении фторборазинов были выделены фракции, состоящие из смеси изомеров состава $B_3N_3H_5F$, $B_3N_3H_4F_2$ и $B_3N_3H_3F_3$. Эти соединения представляют собой фторпроизводные боразола



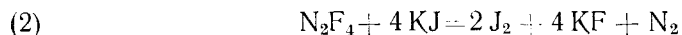
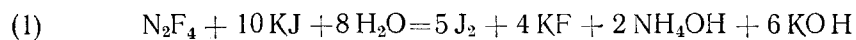
в которых атомы фтора и водорода находятся в различных положениях. Данные ИК-спектра позволили авторам считать, что в смеси изомеров имеются также NF_2 -производные боразола.

К этому же случаю превращений относится реакция получения дифторамина из тетрафторгидразина и тиофенола⁵⁶, проводившаяся при 50° (см. гл. IV).

Перечисленные два случая диссоциации связи $N-N$ не охватывают всех возможных превращений тетрафторгидразина по типу (I).

Можно ожидать, что тетрафторгидразин будет диссоциировать по связи $N-N$ непосредственно под действием веществ, обладающих нечетным числом внешних электронов, например двуокиси азота, окиси азота или кислорода.

Способность тетрафторгидразина реагировать по типу (II) $N_2F_4 + M \rightarrow MF_n + N_2$ установлена на примере реакции тетрафторгидразина с водным раствором иодистого калия⁵⁷. Панкратов, Аханщикова и другие показали, что в процессе протекают две параллельные реакции:



Реакция (1) относится к типу (I). Тетрафторгидразин проявляет себя как радикал NF_2 , который реагирует с раствором иодистого калия подобно дифторамину (см. гл. IV). Реакция (2) относится к типу (II). Тетрафторгидразин ведет себя как обычный фторирующий агент, подобно трифториду азота и дифтордиазину.

Соотношение между реакциями (1) и (2) зависит от pH среды. Доля реакции (2) составляет в общем процессе превращения тетрафторгидразина 65% в кислой среде и 90% в нейтральной среде.

С превращением тетрафторгидразина по типу (II), вероятно, встретились Кольбарн и Кеннеди⁵⁶ при проведении реакции тетрафторгидразина с тиофенолом, арсином и *n*-бутилмеркаптаном (см. гл. IV), однако не описали эту реакцию.

Соотношение между двумя типами превращений тетрафторгидразина будет зависеть от конкретных условий опыта и прежде всего от

вещества, с которым взаимодействует тетрафторгидразин. Если это вещество обладает нечетным числом внешних элементов (как, например, радикалы O_2 , NO_2), то тетрафторгидразин реагирует по радикальному типу (I). Если это вещество не обладает нечетным числом внешних электронов, а особенно если оно является восстановителем, то электроотрицательные атомы фтора вступают во взаимодействие с реагирующим веществом, результатом чего и является процесс типа (II).

Термическая стабильность тетрафторгидразина не исследовалась. Имеется упоминание²⁹ о том, что в некоторых условиях тетрафторгидразин способен к взрывчатому разложению с образованием трифторида азота и азота.

IV. ДИФТОРАМИН И ХЛОРДИФТОРАМИН

1. Дифторамина

Возможно существование трех фторзамещенных аммиаков — известного трифторида азота NF_3 и двух фтораминов — дифторамина NF_2H и фторамина NFH_2 .

О фтораминах впервые упоминается в работах Руффа^{47, 58}. В ходе электролиза бифторида аммония Руфф, получая в качестве основного продукта трифторид азота, синтезировал какие-то новые вещества в весьма небольших количествах. При разделении побочных продуктов были получены фракции с молекулярными весами, соответствующими формулам NF_2H , NFH_2 , NF_2 . Дифторамина идентифицировался по реакции газа с расплавленным натрием. Руфф определил для дифторамина т. кип. -65° и т. пл. -125° .

Фторамина NFH_2 Руфф определял только по молекулярному весу: его т. кип. оценивалась равной -77° . Однако в последующих работах данные Руффа (метод получения, константы) не были подтверждены. Не подтверждено также получение фторамина.

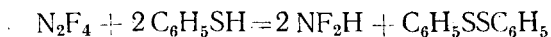
Данные Руффа и Штауба о фтораминах (а тем более о дифториде азота) так же, как и результаты Крефта⁵⁹ и Чи Чан-ли⁶⁰, сомнительны. Поэтому можно считать, что впервые дифторамина получили Кеннеди и Кольбарн²⁸. О фторамине NFH_2 до сих пор не имеется никаких публикаций.

Известны три метода синтеза дифторамина: 1) метод Кеннеди и Кольбарна — превращение трифторида азота над мышьяком в присутствии водяных паров²⁸; 2) взаимодействие тетрафторгидразина с меркаптанами и арсином⁵⁶; 3) метод Лоутона и Вебера — реакция фторирования мочевины⁶¹. Попытки получить фторамина при электролизе бифторида аммония²⁸, аналогично методу Руффа⁴⁷, оканчивались неудачей.

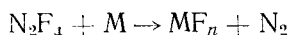
Кеннеди и Кольбарн^{28, 56} получили дифторамина при реакции трифторида азота над мышьяком при $250-300^\circ$ в присутствии водяных паров. Дифторамина получался в качестве побочного продукта реакции с небольшим выходом. Основным продуктом был тетрафторгидразин. Дифторамина, по-видимому, получается в результате вторичной реакции тетрафторгидразина с арсином.

Метод синтеза дифторамина основан на реакциях тетрафторгидразина с тиофенолом, *n*-бутилмеркаптаном или арсином⁵⁶.

Во всех случаях реакции проводились при температуре $\sim 50^\circ$. Наилучшие выходы дифторамина достигались при реакции с тиофенолом:



Реакцию проводили в стеклянных сосудах в статических условиях в течение 4 часов при 5-кратном избытке тиофенола. Выход дифторамина составлял 74%. В металлических сосудах усиливалась реакция образования азота. Авторы не называют эту реакцию. Вероятно, она представляет собой превращение тетрафторгидразина по типу (II):



Реакцию с *n*-бутилмеркаптаном также проводили в статических условиях при 50—60° в течение 2 часов с 5-кратным избытком меркаптана. В этом случае основной являлась реакция образования азота, выход дифторамина составлял 9%. В отличие от реакции восстановления тиофенолом, реакция образования дифторамина проходила только в сосудах из нержавеющей стали, а в стекле не проходила.

Реакцию $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{AsH}_3 \rightarrow \text{NF}_2\text{H} + \text{As}$ проводили при 50° в статических условиях в баллоне из нержавеющей стали при атмосферном давлении в течение 1 часа. Компоненты брали в молярном отношении 1 : 1. Дифторамина образовывался с выходом 52%. Газообразные продукты содержали дифторамина, закись азота (34 мол.%) и непрореагировавшие арсин (8,5 мол.%) и тетрафторгидразин (4,3 мол.%).

По аналогичным реакциям дифторамина можно получить при всех реакциях тетрафторгидразина с органическими соединениями, содержащими подвижный водород, в которых происходит замещение водорода на NF_2 группу⁵⁴.

По методу Лоутона и Вебера⁶¹ после фторирования мочевины в реакторе образуется жидкость желтого цвета, в которой содержится 16% активного фтора и 45—55% общего фтора. В продуктах реакции определяется дифторамина, CO_2 , SiF_4 , COF_2 , HNCO . Выход дифторамина составляет 15% от введенного в реакцию фтора. По-видимому, почти весь активный фтор в продуктах фторирования карбамида содержится в дифторамина. В остатке после отгонки летучих фракций находится дифтораминамочевина⁶².

При реакции фторирования аммиака³⁴ также получался дифторамина, который не выделялся, а поглощался водой вместе с аммиаком. О наличии дифторамина фактически судили лишь по взрывам, которые происходили во время работы. По-видимому, дифторамина образуется также в качестве побочного продукта при фторировании амида натрия⁶³.

Таким образом, из всех методов синтеза дифторамина лишь реакция восстановления тетрафторгидразина дает дифторамина с хорошим выходом.

Физико-химические константы дифторамина^{28, 61} приведены в табл. 1. Следует обратить внимание на расхождение данных по температуре плавления дифторамина: —131°²⁸ и —116°⁶¹.

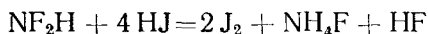
Частоты ИК-спектра дифторамина²⁸ приведены в табл. 2. Другие структурные исследования дифторамина не производились.

Дифторамина является нестабильным веществом, способным к взрывчатому превращению. По-видимому, более высокой взрывчатой чувствительностью обладает твердый дифторамина при низких температурах. Имеются упоминания³⁴ о том, что жидкий и твердый дифторамина взрывает при контакте с воздухом.

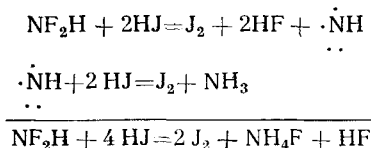
Важным свойством дифторамина является его способность отдавать водород и превращаться в тетрафторгидразин в контакте с различными твердыми веществами⁶¹. Так, с гидридом лития выход тетрафторгидразина составляет 70%.

Лабильность атома водорода в дифтораминах проявляется в реакции дифторамина с трихлоридом бора, при которой образуется новое вещество — хлордифторамин⁶⁴ (см. ниже).

Описана реакция дифторамина с иодистоводородной кислотой:



Грамм-атомное отношение иода к фтору равно 2, что формально можно представить следующим образом:



Дифторамин взаимодействует с водой³⁴, вероятно, по реакции:



Таким образом, дифторамин характеризуется: 1) сильным окислительным действием; 2) лабильностью атомов водорода, что делает дифторамин хорошим реагентом для введения групп NF_2 ; 3) нестабильностью молекулы, взрывчатостью.

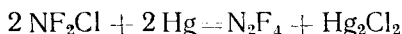
2. Хлордифторамин

Хлордифторамин NF_2Cl впервые получил в 1960 г. Петри⁶⁴ взаимодействием дифторамина и трихлорида бора. Реагенты конденсировались в вакуумированной колбе при -130° , превращаясь в белое твердое вещество, устойчивое до -80° . При нагревании до комнатной температуры это вещество разлагалось с образованием летучих соединений и нелетучего твердого вещества, состав которого не был определен. Летучие вещества представляли собой смесь хлористого водорода, хлора и хлордифторамина. Выход хлордифторамина составлял 50%.

Хлордифторамин получили также Петри и Фриман⁵⁴ при фотохимическом взаимодействии тетрафторгидразина и хлора, условия реакции и выход хлордифторамина не сообщаются.

Физико-химические константы хлордифторамина приведены в табл. 1, частоты ИК-спектра — в табл. 2⁶⁴. Определены масс-спектр и спектр ядерного магнитного резонанса⁶⁴. Хлордифторамин — бесцветный газ, не взаимодействующий с кислородом воздуха. В отличие от дифторамина, хлордифторамин является относительно стабильным веществом. По данным Петри, он не разлагается при комнатной температуре в сосудах из пирекса в течение длительного времени.

Аналогично дифторамину с лабильным атомом водорода, хлордифторамин имеет лабильный атом хлора. Он реагирует при комнатной температуре со ртутью:



При взаимодействии с аммиаком при 150° хлордифторамин отщепляет хлор, образуя хлорид аммония. С раствором натрия в жидком аммиаке при -50° хлордифторамин образует хлорид и фторид натрия.

Хлордифторамин может представить значительный интерес как реагент для введения группы NF_2 .

V. АЗИД ФТОРА И ИЗОМЕРЫ ДИФТОРДИАЗИНА

1. Азид фтора

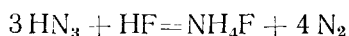
Азид фтора FN_3 — весьма нестабильное взрывчатое вещество — получил в 1942 г. Халлер⁶⁵ по реакции газообразного азидо водорода, разбавленного азотом, с элементарным фтором при 25° . Реактор представлял собой медную трубку длиной 1 м и диаметром 0,6 см.

Температура 25° является оптимальной, при 0° выход азидо фтора мал, а при 50° азид фтора уже разлагается. Выход азидо фтора так же, как и расход фтора, азота, азидо водорода не измерялся.

В продуктах реакции содержится фторид аммония и отсутствует фтористый водород. Поэтому Халлер предполагает, что реакция идет по уравнению:



Фторид аммония, по предположению Халлера, образуется по реакции:



Крайняя взрывчатость азидо фтора затруднила исследование его свойств и даже не позволила провести идентификацию продукта. Продукт идентифицирован лишь по молекулярному весу. Метод синтеза из азидо водорода, сильная взрывчатость, молекулярный вес — все это позволяет считать, что полученное Халлером вещество действительно является азидом фтора.

Азид фтора — зеленовато-желтый газ, внешне похожий на хлор, с запахом ClO_2 . Азид конденсируется в зеленовато-желтую маслообразную жидкость при -82° и замерзает в зеленовато-желтые кристаллы при -154° . Эти величины определены, однако, неточно и не могут считаться константами. Азид фтора взрывает при испарении. По наблюдениям Халлера, взрывов твердого азидо фтора, как правило, не происходит. Жидкий азид взрывает от незначительного удара, небольшой вибрации, от света лампочки в 100 W, находящейся на расстоянии 30 см. При взрывах жидкости газ не детонирует при давлениях до 200 мм рт. ст.

Газообразный азид фтора разлагается термически. При 25° цвет газа полностью пропадает через 1 час. При 100° цвет газа исчезает полностью через несколько минут. Азид фтора разлагается с образованием дифтордиазина:



Разложение азидо фтора имеет место также при его испарении. По аналогии с реакцией разложения HN_3 , идущей, согласно Одрю⁶⁶, через бирадикал $\cdot\dot{\text{N}}\text{H}$, Халлер предполагает, что реакция разложения FN_3 также идет через бирадикал $\cdot\dot{\text{N}}\text{F}$.

Азид фтора реагирует с элементарным фтором. При комнатной температуре реакция протекает медленно, при 80° в избытке фтора весь азид фтора превращается в трифторид азота.

FN_3 реагирует со щелочью, образуя HF . У раствора щелочи, обработанной FN_3 , появляются окислительные свойства. По аналогии с реакцией HN_3 со щелочью, в ходе которой образуется азотистая кислота, Халлер считает, что при взаимодействии FN_3 с KOH образуется азотистая кислота.

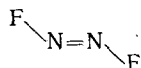
Азид фтора реагирует с водой; с газообразным аммиаком и с водородом при комнатной температуре азид фтора мгновенно реагирует со взрывом. Азид фтора вытесняет иод из водного раствора иодида калия.

Сухой азид фтора не взаимодействует со стеклом в течение 40 часов. Влажный газ на стекле немедленно дает пленку.

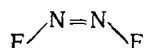
Газообразный азид фтора растворяется при низких температурах в безводных жидких HF, NH₃, HN₃, пентане, ацетоне и фреонах. Растворимость азиды фтора Халлер оценивал качественно по окрашиванию растворителя в зеленовато-желтый цвет азиды фтора.

2. Дифтордиазины

Известны два вещества, называемые дифтордиазином: химически неактивный изомер, представляющий собой *транс*-дифтордиазин:



и химически активный изомер, который является, по-видимому, *цис*-дифтордиазином:



Впервые о дифтордиазине сообщил Халлер⁶⁵, получивший его термическим разложением азиды фтора. Наличие дифтордиазины Халлер доказал только по молекулярному весу.

Методом получения дифтордиазины является электролиз бифторида аммония^{36, 67, 68}. Дифтордиазин получается как побочный продукт, со-
путствующий трифториду азота.

По Кольбарну⁶⁷, дифтордиазин получается с выходом 5—10% (от сконденсированных в жидком азоте газов) при электролизе расплавленного (при 120—130°) бифторида аммония. По Шмейсеру⁶⁸, плотность тока при электролизе бифторида аммония составляет 0,03—0,04 А/см². В качестве электролита можно применять также раствор фторида аммония в жидком фтористом водороде. Дифтордиазин получается также как побочный продукт во всех реакциях синтеза тетрафторгидразина^{23, 25, 30, 33}.

Изомеры дифтордиазины разделялись⁶⁷ хроматографически. При хроматографическом разделении выделялся исключительно *транс*-изомер, чистота которого составляла 99,7%. При низкотемпературной разгонке изомеров получался активный изомер, содержащий максимум 2,1% *транс*-изомера.

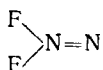
Оба изомера дифтордиазины представляют собой бесцветные газы с характерным запахом, напоминающим запах фтора. Физико-химические константы дифтордиазины⁶⁷ представлены в табл. 1, частоты ИК-спектра⁶⁹ — в табл. 2.

Энтальпия образования активного изомера дифтордиазины, определенная Панкратовым, Зерчениновым и др. по реакции активного изомера с кислым раствором иодида калия⁷⁰, равна 25,3 ± 2,0 ккал/моль при 25° и 20,5 ± 2,0 ккал/моль при —105,7° (для жидкого изомера). В работе¹⁰ со ссылкой на личное сообщение Армстронга и Маранца без каких-либо экспериментальных данных приводится для энтальпии образования активного изомера значение 16,4 ккал/моль и для *транс*-изомера 19,4 ккал/моль. Определен спектр ядерного магнитного резонанса обоих изомеров^{67, 71}.

Строение молекулы изомеров дифтордиазины впервые изучил электронографически Бауер⁷². Он принимал, что исследуемый газ представляет собой эквимольную смесь *цис*- и *транс*-изомеров дифтордиазины и что оба изомера обладают одинаковыми структурными параметрами. Найденные Бауером величины ($r_{\text{N-F}} = 1,44 \pm 0,04$ А,

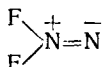
$r_{N=N}=1,25\pm0,04\text{\AA}$, $\angle NNF=115\pm5^\circ$) нуждаются в проверке. В⁷¹ предполагается, на основании анализа спектров ядерного магнитного резонанса изомеров дифтордиазина, что валентные углы в обеих молекулах должны быть различными.

Вопрос о строении изомеров дифтордиазина окончательно не решен. Кольбарн, Джонсон и другие⁶⁷ показали, что оба изомера обладают различными химическими свойствами. Химически неактивный изомер был отнесен к *транс*-форме, химически активный — к *цис*-форме. Это отнесение было сделано на том основании, что неактивный изомер обладает более низкой температурой кипения и более высокой температурой плавления, чем активный изомер, что, как известно, характеризует соединения с меньшим дипольным моментом (каким и является *транс*-изомер). Эти же авторы сообщили о том, что имеется какое-то свидетельство возможности третьего очень неустойчивого изомера, имеющего, по всей вероятности, структуру:



Принадлежность химически неактивного изомера к структуре *транс*-формы определенно установлена. Однако вопрос о структуре активного изомера обсуждается в литературе.

Санборн^{69, 73} предложил для активного изомера структуру 1,1-формы:



Доказательство Санборна основано, прежде всего, на анализе ИК-спектра активного изомера, а также на близости частот деформационных колебаний изомера дифтордиазина и карбонилфторида COF_2 , изоэлектронного с 1,1-дифтордиазином. Однако результаты масс-спектроскопических исследований^{10, 74} и данные спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) убедительно говорят в пользу *цис*-структуры.

В масс-спектрах активного изомера полностью отсутствует пик с массой 52 (ион NF_2^+), который должен быть продуктом распада 1,1-изомера.

Отнесение спектров ЯМР⁷¹ также находится в соответствии с предположением о *цис*-структуре изомера. В спектре ЯМР оба атома азота молекулы активного изомера имеют один и тот же химический сдвиг. По данным Херона¹⁰, потенциалы появления ионов NF^+ и N_2F^+ равны для активного и неактивного изомеров. Авторы¹⁰ ссылаются на частное сообщение Армстронга о величинах энтальпий образования изомеров (16,4 ккал/моль для активного и 19,4 ккал/моль для *транс*-изомера). Близость энергетических характеристик молекул изомеров дифтордиазина также указывает на принадлежность активного изомера к *цис*-структуре. Таким образом, по-видимому, активный изомер дифтордиазина действительно представляет собой *цис*-изомер.

Энергии связей в молекуле активного изомера дифтордиазина можно рассчитать из известных энтальпий образования изомера⁷⁰ и энтальпий образования группы NF . Последнюю находят из энтальпии образования радикала NF_2 и средней энергии связи $\text{N}-\text{F}$ в радикале NF_2 в предположении о равенстве средней энергии связи и энергии диссоциации первой связи $\text{N}-\text{F}$ ¹⁰. Энергия связи $\text{N}=\text{N}$ вычисляется из термохимического уравнения:

$$E_{\text{N}=\text{N}} = 2\Delta H_{\text{NF}} - \Delta H_{\text{N}_2\text{F}_2}$$

Так как $\Delta H_{NF} = 61,4 \pm 4,2$ ккал/моль, $\Delta H_{N_2F_2} = 25,3 \pm 2,0$ ккал/моль, то $E_{N=N} = 97,5 \pm 6,4$ ккал/моль.

Термодинамические функции *транс*-дифтордиазина рассчитал Патнер⁷⁵ на основании частот ИК-спектра и структурных параметров Бауера. Термодинамические функции приводятся для области 100—6000°K.

Дифтордиазины являются фторирующими агентами, они реагируют по механизму диссоциации связи N—F, образуя фториды и азот. Так, при взаимодействии со ртутью и иодидом калия образуются соответствующие фториды и азот. Дифтордиазин служит инициатором полимеризации углеводородов. Такие мономеры, как метилметакрилат, стирол, циклопентадиен полимеризовались при контакте с газообразным дифтордиазином, давление которого составляло 300 мм рт. ст. Полимеризация проходила при комнатной температуре в течение 12 или менее часов. Дифтордиазин катализирует полимеризацию тетрафторэтилена при 125°, а также этилена и пропилена при 140°. При полимеризации этилена и пропилена образуются полимеры, содержащие в своем составе фтор⁶⁷.

Во всех химических реакциях активный изомер реагирует значительно быстрее *транс*-изомера. Так, реагируя со стеклом, активный изомер полностью превращается в SiF₄ и азот в течение двух недель, тогда как *транс*-изомер не реагирует со стеклом в течение месяца.

Значительно отличаются также скорости реакций изомеров дифтордиазина с раствором иодистого калия⁷⁰ и ртутью. Такое существенное различие в химических свойствах изомеров, имеющих близкие энергетические характеристики молекулы, вызывает удивление. С кислородом и водой дифтордиазины при комнатной температуре не взаимодействуют.

Оба изомера дифтордиазина являются термически относительно стабильными веществами⁶⁷. При нагревании сначала происходит превращение *транс*-изомера в активный изомер, не сопровождаемое разложением вещества на элементы, и лишь при температурах около 300° происходит распад дифтордиазина на элементы. При нагревании изомеров до 285° образуется равновесная смесь, содержащая 13% *транс*-изомера и 87% активного изомера.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Hoffman, R. G. Neville, Chem. Rev., **62**, 1 (1962).
2. V. Schomaker, C. S. Lu, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1182 (1952).
3. C. S. Lu, V. Schomaker, Acta Crystallogr., **3**, 65 (1950).
4. F. Sheridan, W. Gordy, Phys. Rev., **79**, 513 (1950).
5. V. Schomaker, D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 37 (1941).
6. W. Gordy, W. Thomas, J. Chem. Phys., **24**, 439 (1956).
7. G. T. Armstrong, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3798 (1959).
8. F. A. Johnson, C. B. Colburn, Там же, **83**, 3043 (1961).
9. J. T. Herron, V. H. Dibeler, J. Chem. Phys., **35**, 747 (1961).
10. J. T. Herron, V. H. Dibeler, J. Res. Natl. Bur. Standards, **65A**, 405 (1961).
11. W. H. Evans, T. R. Munson, D. D. Wagman, Там же, **55**, 147 (1955).
12. A. P. Altschuller, J. Chem. Phys., **22**, 1947 (1954).
13. R. M. Reese, V. H. Dibeler, Там же, **24**, 1175 (1956).
14. K. Ramaswamy, Proc. Ind. Acad. Sci., **1935**, № 4, 364.
15. H. Watson, G. Kane, K. Ramaswamy, Proc. Roy. Soc., **156A**, 137 (1936).
16. M. Mashima, J. Chem. Phys., **24**, 489 (1956).
17. M. Mashima, Там же, **25**, 779 (1956).
18. P. Kisliuk, Там же, **25**, 779 (1956).
19. S. N. Ghosh, R. Trambarulo, W. Gordy, Там же, **21**, 303 (1953).
20. P. Kisliuk, Там же, **22**, 86 (1954).
21. M. K. Wilson, S. R. Polo, Там же, **20**, 1716 (1952).
22. C. R. Bailey, J. B. Hale, F. W. Thompson, Там же, **5**, 274 (1937).

23. E. L. Pace, L. Pierce, Там же, **23**, 1948 (1955).
24. S. R. La Paglia, A. B. F. Duncan, Там же, **34**, 1003 (1961).
25. C. B. Colburn, Al. Kennedy, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5004 (1958).
26. Chemical and Engineering News., **38**, 38, 85 (1960).
27. R. D. Dresdner, F. N. Tlumac, J. A. Young, J. Inorg. Nucl. Chem., **14**, 299 (1960).
28. Al. Kennedy, C. B. Colburn, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2906 (1959).
29. F. A. Johnson, United States Patent Office, **3**, 013, 631; декабрь, 19, 1961.
30. J. W. Frazer, J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 166 (1959).
31. Патен; E. I. Du Pont De Nemours and Company, 895 913, 1 (2) е, май, 9, 1952.
32. O. Ruff, E. Hanke, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **197**, 394 (1931).
33. S. Morrow, D. D. Perry, M. S. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6338 (1959).
34. S. Morrow, D. D. Perry, M. S. Cohen, C. Schoenfelder, Там же, **82**, 5301 (1960).
35. Chemical and Engineering News, **38**, 16, 82 (1960).
36. C. S. Cleaver, Ам. пат. 2958634, ноябрь, 1960.
37. Astronautics, **6**, 80 (1961).
38. A. J. Zaehring, Missiles & Rockets., **5**, 36 (1959).
39. Chemical Engineering, **68**, 92 (1961).
40. G. T. Armstrong, S. Marantz, C. F. Coyle, Отчет национального бюро стандартов США № 6584, октябрь, 1959 г.
41. C. W. Schoenfelder, J. Chromatogr., **7**, 281 (1962).
42. C. B. Colburn, F. A. Johnson, J. Chem. Phys., **33**, 1869 (1960).
43. D. R. Lide, D. E. Mann, Там же, **31**, 1129 (1959).
44. J. T. Herron, V. H. Dibeler, Там же, **33**, 1595 (1960).
45. E. D. Loughran, C. H. Mader, Там же, **32**, 1578 (1960).
46. M. Szwarc, Proc. Roy. Soc., **A 198**, 267 (1949).
47. O. Ruff, L. Staub, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **198**, 32 (1931).
48. M. D. Harmony, R. J. Myers, L. J. Schoen, D. R. Lide, D. E. Mann, J. Chem. Phys., **35**, 1129 (1961).
49. L. H. Piette, F. A. Johnson, K. A. Booman, C. B. Colburn, Там же, **35**, 1481 (1961).
50. Al. Kennedy, C. B. Colburn, Там же, **35**, 1892 (1961).
51. M. D. Harmony, R. J. Myers, Там же, **37**, 636 (1962).
52. J. W. Frazer, J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 63 (1960).
53. J. W. Frazer, B. E. Holder, E. F. Worden, Там же, **24**, 45 (1962).
54. R. C. Petry, J. P. Freeman, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3912 (1961).
55. R. K. Pearson, J. W. Frazer, J. Inorg. Nucl. Chem., **21**, 188 (1961).
56. J. P. Freeman, Al. Kennedy, C. B. Colburn, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5304 (1960).
57. А. В. Панкратов, Л. А. Аханщикова, О. Н. Шалаева, Т. В. Кузнецова, Ж. неорг. химии (в печати).
58. O. Ruff, Angew. Chem., **47**, 739 (1933).
59. O. Kreft, Пат. ФРГ 448, 929.
60. Чи Чан-ли, Диссертация, Breslau, 1937.
61. E. A. Lawton, J. Weber, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4755 (1959).
62. E. A. Lawton, E. F. C. Cain, D. F. Sheehan, M. Warner, J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 188 (1961).
63. А. В. Панкратов, Э. Я. Хананова, Ж. неорг. химии, **7**, 1743 (1962).
64. R. C. Petry, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2400 (1960).
65. J. F. Haller, Исследование получения, структуры, свойств и распада азидо фтора и дифтордиазина. Диссертация, 1942, Корнельский Университет США (Микрофильм находится в Биб-ке АН СССР в Ленинграде).
66. L. F. Audrieth, Chem. Revs., **15**, 191 (1934).
67. C. B. Colburn, F. A. Johnson, Al. Kennedy, K. McCallum, L. C. Metzger, C. O. Parker, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6397 (1959).
68. M. Schmeisser, P. Sartori, Angew. Chem., **71**, 523 (1959).
69. R. H. Sanborn, J. Chem. Phys., **33**, 1855 (1960).
70. А. В. Панкратов, А. Н. Зерченинов, О. Г. Талакин, О. М. Соколов, Н. А. Князева, ЖФХ, **37**, 6 (1963).
71. J. H. Noggle, I. D. Baldeschwieler, C. B. Colburn, J. Chem. Phys., **37**, 182 (1962).
72. S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **69**, 3104 (1947).
73. R. H. Sanborn, J. Chem. Phys., **34**, 2189 (1961).
74. R. Ettinger, F. A. Johnson, C. B. Colburn, Там же, **34**, 2187 (1961).
75. E. Putner, J. Chem. Engng. Data, **7**, 398 (1962).