

УДК 546.162 : 547.221

**АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ФТОРИДЫ И ИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ
ПРОИЗВОДНЫЕ ***

K. Дж. Гофман и Р. Г. Невил

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение жидкких и твердых ракетных топлив вызвало большой интерес к соединениям, содержащим связи азот — фтор. Для этого имеются две причины. Во-первых, связь азот — фтор обладает низкой энергией и легко разрывается. Во-вторых, соединения, содержащие азот — фтор, являются потенциальным источником фтора, устраниющим необходимость употребления элементарного фтора. Помимо важности этих соединений в ракетной технике, они интересны сами по себе, так как химия фтористых соединений азота сравнительно новая, большинство упоминавшихся достижений были сделаны в последнее десятилетие.

Этот обзор охватывает неорганические соединения, содержащие фтор и азот, фтор, азот и другие элементы, а также органические соединения, содержащие связи азот — фтор. Азотокислый фтор FNO_3 не рассматривается, так как это соединение не содержит N—F-связь. Соединения, содержащие серу, азот и фтор, не упоминаются в этой статье, хотя некоторые из них содержат связи азот — фтор.

Опубликованные исследования в области фтористых соединений азота, которые очень разбросаны и часто трудно доступны, были критически рассмотрены от начала открытия неорганических фтористых соединений азота по 1960 г. В обзоре использована литература по органическим фтористым соединениям азота, начиная с исследования Муассана (1900 г.) по фторированию некоторых органических аминов, до 1960 г. включительно.

Эта статья может быть полезна читателям, желающим более детально узнать об этих соединениях, чем это было до настоящего времени, поскольку в обзоре упоминаются даже самые незначительные работы. Хотя и возможна неоднозначная номенклатура для большинства фтористых соединений азота, в этом обзоре использовались только наиболее часто применяющиеся названия для этих соединений.

II. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ N—F

Число соединений, состоящих из азота и фтора, которое можно предсказать, ограничено¹.

Можно назвать только четыре соединения: трехфтористый азот NF_3 , фторазин N_3F , тетрафторидразин N_2F_4 , дифтордиазин N_2F_2 .

Соединения большого молекулярного веса должны состоять из трех и более атомов азота, но все попытки синтезировать подобные соединения окончились неудачно.

Исследования методов получения таких соединений проводились спорадически. Хотя был опубликован ряд исследований, посвященных

* Chemical Reviews, 62, № 1, 1—18 (1962). Перевод с англ. Л. К. Луневой.

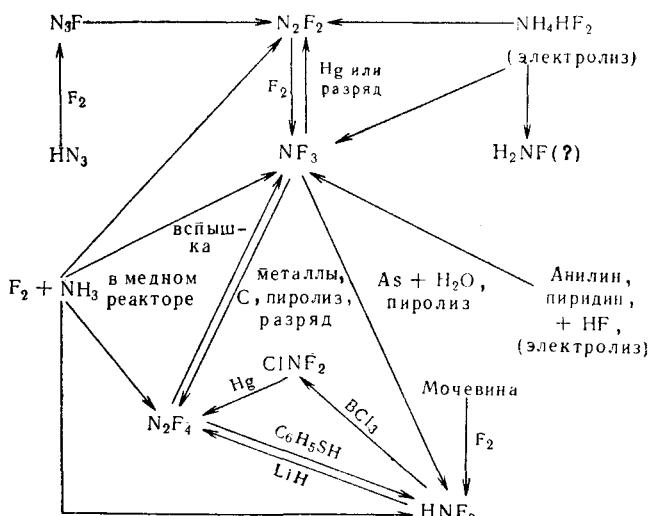
ТАБЛИЦА 1
Сравнение азотводородных и азотфтористых соединений

Азотводородные соединения		Азотфтористые соединения	
структурная формула	название	структурная формула	название
Насыщенные соединения: N_nY_{n-2}			
NH_3 (нор. т. кип. — 33,4°) H_2N-NH_2 (нор. т. кип. 113,5°)	Аммиак Гидразин	NF_3 (нор. т. кип. — 129°) F_2NNF_2 (нор. т. кип. — 73°)	Трехфтористый азот Тетрафторгидразин, азотетрафторид, перфторгидразин
Ненасыщенные соединения: N_nY_n			
$HN=NH$	Диимида *	$FN=NF$ цис-изомер. (нор. т. кип. — 105,7°) транс-изомер. (нор. т. кип. — 111,4°)	Дифтордиазин. Дифтордиазен, азодифторид
Ненасыщенные соединения: N_nY_{n-2}			
HN_3 (нор. т. кип. 37°)	Азотистово- дородная к-та, азид, азоимид	N_3F (нор. т. кип. — 82°)	Азинфторид, фторазид

* Масс-спектр, очевидно, существует для диимида и высших азотводородных соединений ^{9,10}.

трехфтористому азоту NF_3^2 , с начала его открытия до 1942 г. не было никаких сообщений об успешных способах синтеза дифтордиазина N_2F_2 и фторазина N_3F^3 . После довольно значительного промежутка времени возобновились исследования в этой области.

Достижения современной техники анализа и разделения сделали возможным открытие новых фтористых соединений азота, что положило начало новой эры в неорганической химии. Этот период, начавшийся открытием тетрафторгидразина ⁴ открывает новые перспективы исследования химии фтора.



Соединения, образующиеся сочетанием азота и фтора, могут рассматриваться как фтористые аналоги аммиака, гидразина и других азотводородных соединений⁵⁻⁷. Исследователи, работающие в этой области, обычно называют эти аналоги азотфтористыми соединениями⁸. Азотфтористые соединения могут быть классифицированы на три группы аналогов азотводородных соединений и алифатических углеводородов. В табл. 1 приведены сравнения азотфтористых и азотводородных соединений. Нужно заметить, что стремление образовывать цепочки, характерное для углеводородов, ограничено в азотводородных и азотфтористых соединениях. Азотфтористые соединения кипят при более низкой температуре, чем соответствующие азотводородные, хотя молекулярные веса галоидных соединений выше. Без сомнения, это обусловлено образованием водородной связи, которая, конечно, отсутствует в азотфтористых соединениях. Пути синтеза и реакции, показывающие поведение, взаимные превращения азотфтористых соединений и их производных, изображены на схеме 1.

A. Насыщенные N-фториды, содержащие только N и F

1. Трехфтористый азот NF_3 . Трехфтористый азот NF_3 , впервые был получен в 1928 г. Руфом, Фишером и Люфтом² при электролизе расплавленного безводного бифторида аммония в медной ячейке с электробогревом с использованием медного катода и угольного анода. Электролиз проводился при силе тока в 10 А и напряжении 7—9 В при 125°.

Из-за присутствия в электролите следов воды электролизный газ, наряду с фторидами азота, содержал азот, кислород, закись азота, водород, азот и фтористый водород. Газообразная смесь была пропущена через ряд медных колонок, наполненных сухим гранулированным фтористым калием, для удаления фтористого водорода и воды, а затем через двуокись марганца, который катализирует превращение озона в кислород. Трехфтористый азот, закись азота и другие газы конденсировались в стеклянной ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Трехфтористый азот затем выделялся осторожным фракционированием при —160°.

Дальнейшую очистку газа проводили в отсутствие воздуха разбавленным раствором едкого натра, с которым он не реагирует.

Электролитический процесс для получения трехфтористого азота был разработан рядом авторов¹¹⁻¹⁷ и запатентован¹⁸.

Трехфтористый азот также может быть получен прямым фторированием аммиака. Реакцию аммиака и фтора в газопаровой фазе впервые исследовали Руф и Ханке¹⁹. Реакцию проводили в Т-образном медном реакторе без насадки с избытком фтора или с избытком аммиака. Продуктами реакции во всех опытах были трехфтористый азот и фтористый аммоний: $4NH_3 + 3F_2 \rightarrow NF_3 + 3NH_4F$, хотя было высказано предположение об образовании и других азотфтористых соединений. Для исследования этой реакции также использовался медный реактор с насадкой²⁰⁻²². Эти результаты подтвердили вышеупомянутую работу Руффа, в которой использовался избыток фтора, однако при использовании в реакции избытка аммиака наряду с трехфтористым азотом были получены тетрафторгидразин, дифторамин и дифтордиазин²². Прямое сжигание аммиака в избытке фтора не приводит к образованию фторидов азота²³.

Халлер³ сообщил, что трехфтористый азот получается взаимодействием фтора с дифтордиазином. При электролизе анилина, пиридина и пиперидина в безводном фтористом водороде также образуется трехфтористый азот^{24,25}. Этот газ теперь в Соединенных Штатах Америки является промышленным продуктом^{26,27}.

Физические свойства трехфтористого азота были подробно исследованы: Руфф²⁸ впервые предложил пирамидальную конфигурацию молекулы трехфтористого азота. Эта структура была подтверждена исследованиями ИК- и Раман-спектров^{29–36}. Интерпретация этих спектров позволяет представить структуру молекулы в виде слегка сплющенной пирамиды с азотом у вершины, связи у которой образуют угол больше 110°; расстояние между атомами азота и фтора равно 1,45 Å²⁹. Исследование электронной дифракции молекулы показало более симметричную конфигурацию, в которой угол F—N—F составляет 102°5', а расстояние между атомами азота и фтора равно 1,37 Å³⁷. Электронный спектр^{38–40} дает значение для межатомного расстояния N—F 1,371 Å и для угла F—N—F 102°9', что подтверждается данными электронной дифракции этой молекулы. Рамасвами опубликовал^{41, 42} данные, полученные при использовании диэлектрических констант, о дипольном моменте молекулы, значение которого лежит в области 0,21 и 0,25 D. Более точные значения 0,234 ± 0,0004 и 0,235 ± 0,007 D, были получены по данным микроволновой техники^{43–46}. Было постулировано, что большой атомный момент для азота, обусловленный неподеленной парой электронов, почти погашается первичным моментом вследствие ионного характера N—F-связи⁴³. Подобную интерпретацию также изложили Шомакер и Лу³⁷. Однако Кислюк⁴⁵ показал, что степень s — p-гибридизации⁴⁷ орбитальной связи азота не просто связана с углами связи, вот почему трехфтористый азот имеет многосвязную структуру. Машима⁴⁸ предположил, что наблюдаемый дипольный момент может быть объяснен степенью гибридизации азота и фтора, связанной с волновой функцией, и эта гибридизация может находиться в простом отношении к наблюдаемому валентному углу.

Частота межмолекулярного туннельного эффекта для трехфтористого азота была оценена приблизительно в одно колебание в минуту⁴⁹.

Коэффициент рефракции и дисперсия были измерены Уотсоном и Рамасвами^{41, 42}. Также были определены ядерный магнитный момент фтора в трехфтористом азоте⁵⁰ и температурная зависимость спектра⁵¹.

Руфф¹⁵, Менцель и Мори⁵² впервые измерили давление пара трехфтористого азота. Позже Пирс и Пейс⁵³ точно измерили давление пара от 86° K до 144,5° K и полученные данные представили в виде уравнения:

$$\lg P_{mm} = \frac{-673,5928}{T} + 1,869858 \lg T - 0,00783355 T + 4,64615 \quad (T = {}^{\circ}K)$$

Измерения давления пара в более широкой температурной области были сделаны Джерри и Миллером¹². Данные выражены следующим уравнением:

$$\lg P_{mm} = 6,77966 - \frac{501,913}{T - 15,37} \quad (T = {}^{\circ}K)$$

Те же авторы распространяли измерения давления пара до критической точки и нашли, что эти данные могут быть представлены следующим образом:

$$\lg P_{atm} = 4,27264 - (613,33 / T) \quad (T = {}^{\circ}K)$$

При нагревании трехфтористого азота, находящегося при очень низкой температуре, непрозрачное, белое, твердое вещество становится прозрачным при —216,54°, расплывается полностью при —206,79° и кипит при —129,0°⁵³.

Были опубликованы другие значения для точки перехода⁵⁴ и температур кипения и плавления^{10, 12, 15, 54–56}.

Пирс и Пейс⁵³ точно определили теплоту перехода, при $-216,54^\circ$ равной 361,8 кал/моль, теплоту плавления при $-206,79^\circ$ равной 95,11 кал/моль и теплоту испарения при $129,01^\circ$ равной 2769 кал/моль, и ряд других важных термодинамических свойств. Было замечено⁵⁷, что в адсорбированной фазе трехфтористого азота не наблюдается перехода в октаэдрическую форму, соответствующую переходу в твердое состояние. Этот результат представляет особый интерес, поскольку теплота перехода трехфтористого азота приблизительно в четыре раза больше теплоты плавления. Эта тройная точка $-206,79^\circ$ была предложена как возможная калибровочная точка¹³. Были опубликованы¹² значения критической температуры $-39,26^\circ$ и критического давления 44,72 атм. Значения плотности жидкого трехфтористого азота в температурном интервале от -195 до -103° изображены уравнением¹².

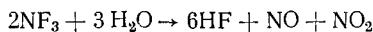
$$d(\text{г}/\text{см}^3) = 2,103 - 3,294 \times 10^{-3} T - 4,675 \times 10^{-6} T^2$$

Было проведено масс-спектрометрическое исследование⁵⁸.

Руфф и Валауэр⁵⁹ получили значения -26 ± 2 ккал/моль для теплоты образования трехфтористого азота при сжигании смеси трехфтористого азота и водорода в стальной бомбе. Более точное значение $-29,7 \pm 1,8$ ккал/моль, определенное недавно^{60, 61}, показывает, что трехфтористый азот немного более стабилен, чем предполагалось ранее⁶². С использованием этих последних данных вычисленная средняя энергия связи $E(\text{N}-\text{F})$, связи азот — фтор в молекуле трехфтористого азота равна $66,4 \pm 0,8$ ккал/моль.

Риз и Диблер⁵⁸ определили энергию диссоциации каждой связи, равной при 25° : $D(\text{NF}_2-\text{F})=74,0$; $D(\text{NF}-\text{F})=62,6$; $D(\text{N}-\text{F})=-62,6$ ккал/моль.

Руфф¹⁵ сделал обзор ранних работ по химии трехфтористого азота, а более поздний обзор был сделан Бургом⁶³. По сравнению с треххлористым азотом трехфтористый азот заметно стабильнее, его теплота образования является отрицательной. Трехфтористый азот не реагирует с сухим стеклом, но слабо растворяется в воде без химического взаимодействия. Он не реагирует с разбавленными растворами щелочей и, не являясь основанием, не реагирует с разбавленной серной кислотой. Газообразная смесь трехфтористого азота и водяного пара, воспламеняющаяся со вспышкой, реагирует по уравнению:

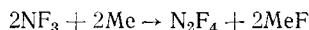


Смесь трехфтористого азота с аммиаком, водородом, метаном, этиленом, окисью углерода, сероводородом при нагревании или внесении искры взрывается. Если смесь ртутных паров и трехфтористого азота подвергнуть действию электрического разряда, то она реагирует с образованием тетра-фторидразина и двух изомеров дифтордиазина⁶⁴. Тетрафторидразин также получается при нагревании трехфтористого азота с различными металлами, такими как нержавеющая сталь, медь, мышьяк, сурьма и висмут⁴. Попытки провести реакцию трехфтористого азота с либораном при комнатной температуре окончились неудачно⁶⁵, в то же время трехфтористый азот реагирует с перфторпропиленом^{66, 67} и при 700° фторирует нитрид фосфора⁶⁸.

Трехфтористый азот не имеет запаха и токсичен^{12, 26, 27}. Руфф сообщал, что 1%-ная концентрация трехфтористого азота в воздухе вызывает отравление крови со смертельным исходом через 30 минут¹⁵. Однако Вилкинсон⁶⁹ не смог получить подтверждение образованию комплекса гемоглобина с трехфтористым азотом и объясняет результаты Руффа наличием примесей в его продукте.

Ряд материалов был применен без затруднения при работе с трехфтористым азотом и дифтордиазином в научных исследованиях и при хранении²⁷. Шланги, клапаны и другое оборудование, рекомендуемое при работе с кислородом, были использованы для получения факела из смеси водорода и трехфтористого азота⁷⁰.

2. Тетрафторгидразин N_2F_4 . Колберн и Кеннеди^{4, 71}, описали выделение тетрафторгидразина, полученного при нагревании трехфтористого азота с различными металлами, такими как нержавеющая сталь, медь, мышьяк, сурьма и висмут, по уравнению:



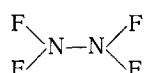
Тетрафторгидразин был получен в проточном реакторе, наполненном медными спиралями, при пропускании трехфтористого азота при 375°; за 13 мин. получали 62—71% тетрафторгидразина при 42—62% конверсии трехфтористого азота. Тетрафторгидразин получали также при реакции трехфтористого азота со ртутью при 320—330°⁷²; при 400—500° трехфтористый азот реагирует с углеродом с образованием тетрафторгидразина^{73, 74}.

Руфф и Ханке¹⁹ исследовали реакцию фтора и аммиака в газо-паровой фазе в ненаполненном медном реакторе, используя избыток фтора или аммиака. В обоих случаях продуктами реакции были трехфтористый азот и фтористый аммоний, хотя было обнаружено образование и других азотистых фторидов. Эта реакция в T-образном медном реакторе была вновь исследована с целью уменьшения интенсивности реакции и предотвращения конверсии аммиака в азот и фтористый водород. Был использован избыток фтора или аммиака^{20—22}. С избытком фтора получаются результаты, подобные результатам Руффа, хотя выходы трехфтористого азота выше. С избытком аммиака также получается тетрафторгидразин. При использовании избытка аммиака выходы тетрафторгидразина были выше 11%, в то время как выходы трехфтористого азота колебались от 6 до 24% по отношению к количеству превращенного фтора.

Две альтернативные реакции образования тетрафторгидразина впоследствии будут рассмотрены ниже.

Тетрафторгидразин, который в настоящее время является промышленным продуктом в США, представляет собой бесцветный газ, обладающий затхлым запахом. Он конденсируется при —73° в бесцветную жидкость^{26, 27}. Большинство физических констант, приведенных в табл. 2, были определены Колберном и Кеннеди⁴. Объединенные данные этих авторов включают определения ИК-спектров, масс-спектров и спектров ядерного магнитного резонанса. Тройная точка —168° и значение 1,65 г/см³ были определены для плотности жидкости при температуре кипения²⁶.

Был исследован электронный спектр тетрафторгидразина⁷⁵ и наблюдаемые ротационные константы, которые показывают, что молекула N_2F_4 построена аналогично гидразину:



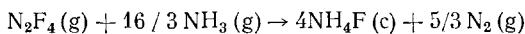
Из этого следует, что внутримолекулярному вращению NF_2 -группы мешает энергетический барьер, превышающий 3 ккал/моль⁷⁵. Значение теплоты диссоциации, равное 19,2 ккал, было определено по уравнению: $N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$.

ТАБЛИЦА 2

Физические свойства фторидов азота

Физические свойства	Трехфтористый азот		Тетрафторгидразин		Дифтордиазин		Фторазин	
	значение	ссылки на литературу	значение	ссылки на литературу	цис-изомер	транс-изомер	значение	ссылки на литературу
Температура кип., °C	-129,01	53	-73	4	-105,7	78	-111,4	78
Температура пл., °C	-206,79	53	-		-495	78	-472	78
Константы уравнения давления пара:								
A	6,77966	12	6,33	4	7,675	78	7,470	78
B	-		-692	4	-803,0	78	-742,3	78
C	501,913	12	-		-		-	
	(T - 15,37)							
Теплота испарения, ккал/моль	2769	53	3470	4	3670	78	3400	78
Постоянная Троуттона	19,21	53	15,9	4	21,9	78	21,0	78
Критическая температура, °C	-36,26	12	36	4	-1	78	-13	78
Критическое давление, atm	44,72 ± 0,17	12	77	4	70	78	55	78
Теплота образования, ккал/моль	29,7 ± 1,8	60,61	-2,0 ± 2,5	11	+48	61	+48	61

Колберн и Джонсон⁷⁶ подтвердили, что появление потенциала, измеренного Лограном и Мадером⁷⁷, подобно потенциальному ионизации NF_2 . Была определена теплота реакции¹¹:



Эти данные в сочетании с известными теплотами образования и энергии связи приводят к величинам $-2,0 \pm 2,5$ ккал/моль для теплоты образования тетрафторгидразина и $66,4 \pm 0,8$ ккал/моль для энергии диссоциации связи $E(\text{N}-\text{F})$. Средние энергии связи азот — фтор в трехфтористом азоте^{60, 61} те же самые с поправкой на экспериментальные ошибки.

Тетрафторгидразин полностью диссоциирует без детонации на трехфтористый азот и азот при внесении раскаленной проволоки. Он слабо реагирует с водой.

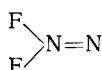
B. Ненасыщенные N-фториды, содержащие только N и F

1. *Дифтордиазин* N_2F_2 . Дифтордиазин впервые был получен при термическом разложении фторазина N_3F_3 . Электронную дифракцию дифтордиазина, полученного этим методом, изучал Бауэр⁷⁹. Было показано, что смесь состояла из цис- и транс-изомеров. Дифтордиазин находился в небольших количествах в газообразных продуктах, получающихся при электролизе расплавленного бифторида аммония при $120-130^\circ$ ^{78, 80, 81}. Дифтордиазин, полученный этим методом, также состоит из смеси цис- и транс-изомеров. Транс-изомер был получен 99,7-ной чистоты хроматографией, а цис-изомер с минимальной 97,5% чистотой

при низкотемпературной дистилляции⁷⁸. При фторировании аммиака в газообразных продуктах реакции присутствует небольшое количество продукта, который, по-видимому, является дифтордиазином^{21,22}. Однако попытки выделить чистый дифтордиазин низкотемпературной дистилляцией не были удачными в этой работе.

При проведении реакции трехфтористого азота со ртутью в электрической дуге⁶⁴ или при 320—330°⁷² образуется небольшое количество дифтордиазина и тетрафторгидразина.

Дифтордиазин представляет собой бесцветный газ, обладающий запахом, подобным запаху двуокиси азота⁸⁰. Стабильная *транс*-конфигурация имеет более симметричное распределение заряда, и поэтому *транс*-изомер имеет более низкую температуру кипения и более высокую температуру плавления, что показано в табл. 2. *Цис*-изомер обладает постоянным дипольным моментом, чем объясняется его высокая температура кипения. Электронно-дифракционная модель соответствует смеси *цис*- и *транс*-изомеров $\text{FN}=\text{NF}$, имеющей значение для расстояния связи $\text{N}-\text{F}$ 1,44 Å, для $\text{N}=\text{N}$ 1,25 Å и для угла связей $\text{N}=\text{N}-\text{F}$ $115 \pm 5^\circ$ ⁷⁹. Бауэр⁷⁹ показал возможность существования третьего, очень нестабильного изомера, вероятно, 1,1-дифтордиазина:



Из рассмотрения химического дипольного момента, масс-спектрографических данных и данных ИК-спектра можно было предположить, что активная форма ближе к 1,1-дифтордиазину, чем к *цис*-изомеру⁸². Был снят спектр ядерномагнитного резонанса⁷⁸. *Транс*-изомер показывает одиночную адсорбционную полосу, тогда как *цис*-изомер имеет более сложный ИК-спектр. Два изомера дифтордиазина по-различному реагируют со стеклом при комнатной температуре⁷⁸. Образцы *цис*-изомера полностью реагируют со стеклом за две недели с образованием четырехфтористого кремния и закиси азота, в то время как образцы *транс*-изомера существенно не изменяются в течение месяца. *Цис*-изомер также более активен, чем *транс*-изомер, по отношению к ртути. Между обоими изомерами существует равновесие, для которого была определена теплота изомеризации, равная $27,5 \pm 5,0$ ккал/моль⁷⁸.

Дифтордиазин инертен к кислому и основному гидролизу, но моментально разлагается кислым раствором йодистого калия с выделением йода и эквивалентного количества азота⁸¹. N_2F_2 при насыщении фтором образует трехфтористый азот³. Дифтордиазин заметно катализирует полимеризацию некоторых винильных соединений⁷⁸. Была вычислена теплота образования дифтордиазина⁶¹, равная 43 ккал/моль, из приблизительных величин энергий связей $\text{N}-\text{F}$ (76,5 ккал/моль) и $\text{N}=\text{N}$ (85,4 ккал/моль), предложенных Глоклером и Даусоном⁸³.

2. *Фторазин* N_3F . Одним из газообразных продуктов, получающихся при действии фтора на азотистоводородную кислоту, разбавленную азотом, является фторазин³. Это — зеленовато-желтый газ с т. кип. -82° и т. пл. -154° .

Жидкий фторазин чрезвычайно чувствителен к удару и свету и обычно взрывается при испарении. С этим газом можно проводить работы при давлении 200 мм, однако при этом давлении при 25° он медленно разлагается до дифтордиазина. Неудачными были попытки определить структуру фторазина методами электронной дифракции⁷⁹.

С. Прочие N-фториды.

Образование тройных азотфтористых соединений можно представить как результат замещения одного или двух атомов фтора в молекуле трехфтористого азота¹. Известно только пять замещенных азотфтористых соединений: дифторамин, монофторамин, хлордифторамин, нитрозилфторид и нитрилфторид. Существование монофторамина еще находится под сомнением.

1. *Дифторамин* HNF_2 . Впервые дифторамин был упомянут Руффом и Штаубом¹⁶ как один из продуктов, полученных при электролизе бифторида аммония. Более поздние работы по его синтезам и характеристикам^{84, 85} показали, что соединение, описанное первыми авторами, не являлось в действительности HNF_2 . Кеннеди и Колберн⁸⁴ не смогли получить дифторамин при электролизе бифторида аммония, а Берг⁶³ выразил сомнение относительно идентификации этого вещества Руффом.

Хотя при электролизе бифторида аммония не образуется дифторамин, его можно получить некоторыми другими методами. Кеннеди и Колберн^{71, 84} получили небольшие количества этого вещества в смеси с тетрафторгидразином при реакции трехфтористого азота с мышьяком и водяным паром при 250—300°. При прямом фторировании мочевины при 0° получается сложная корродирующая смесь жидких продуктов, при фракционной дистилляции которой получается дифторамин⁸³. Позже были опубликованы работы, описывающие образование дифторамина в продуктах реакций фтора с избытком амиака^{21, 22}. Есть крат-

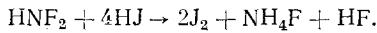
ТАБЛИЦА 3
Физические свойства замещенных азотфтористых соединений

Физические свойства	Дифторамин		Хлордифторамин	
	значение	ссылки на литературу	значение	ссылки на литературу
Температура кипения, °C	—23,6	84,85	—65	89
Температура плавления, °C	—116±3	85	—183 до —196	89
Константы уравнения давления пара:				
A	8,072	84	4,478	89
B	—1298	84	950	89
Теплота испарения, кал/моль	5940	84	4350	89
Постоянная Троутона	23,7	85	21,0	89
Критическая температура, °C	130	84	—	
Критическое давление, атм	93	84	—	

кое упоминание о синтезе дифторамина реакцией циануровой кислоты с фтором⁸⁶, но эта реакция еще не подтверждена⁸⁷.

Дифторамин был получен с 75%-ным выходом восстановлением тетрафторгидразина тиофенолом и другими меркаптанами⁸⁸. В табл. 3 приведены наиболее важные физические свойства дифторамина. Различие в опубликованных данных по температурам плавления можно объяснить экспериментальными трудностями, поскольку твердый дифторамин при охлаждении до —196°⁸⁵ имеет склонность к спонтанной детонации. Кеннеди и Колберн⁸⁴ установили, что публикуемое значение —131° является приблизительным; поэтому для табл. 3 было выбрано значение —116±3°. Кроме физических свойств, приведенных в табл. 3, были определены: плотность газа⁸⁵, ИК-спектр⁸⁴, спектр ядерномагнитного резонанса⁸⁴ и масс-спектр^{84, 85}. Нужна крайняя осторожность при работе с дифторамином, потому что он взрывается как в твердом, так и в жидким состоянии^{84, 85}. Дифторамин реагирует мо-

ментально и количественно с 0,15 N иодистоводородной кислотой по уравнению:



Газообразный дифторамин отщепляет водород при контакте с различными твердыми веществами в присутствии гидрида лития как катализатора с образованием тетрафторогидразина с выходом 70%⁸².

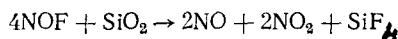
2. *Монофторамин*, H_2NF ^{16, 81}. При получении трехфтористого азота электролизом сплавленного бифторида аммония одним из побочных продуктов, по-видимому, является монофторамин, бесцветный, нестабильный газ. Синтез монофторамина взаимодействием^{16, 81} фтора с циануровой кислотой⁸⁶ был подвергнут сомнению⁸⁷. Чистый продукт не был получен, и его состав не был подтвержден анализом⁶³. Загрязненное вещество очень взрывчато. Более поздние попытки синтезировать монофторамин взаимодействием стехиометрических количеств амиака и фтора были безуспешными^{21, 22}. Со времени открытия с ним было проделано немного работ. Руфф и Штауб¹⁶ опубликовали для монофторамина значения т. кип.—77° и молекулярного веса 34,3 (теоретически 35,0), но эти данные не подтверждены и в лучшем случае предварительны.

С использованием изоэлектронного принципа было вычислено значение—5 ккал/моль для стандартной теплоты образования монофторамина⁹⁰. Из химических свойств его известны только свойства, описанные Руффом¹⁶. Монофторамин восстанавливает моментально раствор Фелинга, но выделяет очень медленно иод из водной иодистоводородной кислоты, в которой он растворим.

3. *Хлордифторамин* ClNF_2 . Петри⁸⁹ опубликовал успешный синтез бесцветного устойчивого к воздуху газа, хлордифторамина ClNF_2 , с выходом до 50% при реакции эквимолекулярных количеств треххлористого бора и дифторамина. Экстраполяцией уравнения давления пара была определена температура кипения для хлордифторамина, равная —67°. Петри определил также⁸⁹ другие физические константы, приведенные в табл. 3, а также масс-спектр, ИК-спектр и спектр ядерномагнитного резонанса. Газ, который при комнатной температуре хранили в пирексовом сосуде без разложения, реагирует со ртутью с образованием тетрафторогидразина и хлористой ртути. Иногда эксперименты с хлордифторамином сопровождаются взрывом⁸⁹.

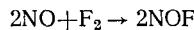
4. *Нитрозилфторид* NOF . В работах^{63, 87, 91–98} содержатся краткие сведения о получении, свойствах и химических реакциях нитрозилфторида. Это вещество впервые было получено Руффом и Штаубером⁹⁶ при пропускании нитрозилхлорида над AgF ⁶², находящимся в длинной платиновой трубке, нагретой до 200—250°. Газообразные продукты конденсировались в платиновом сосуде, охлажденном жидким воздухом, и после фракционирования был получен нитрозилфторид в виде бесцветного твердого вещества, имеющего т. п.—132,5, расплавляющегося в бесцветную жидкость при т. кип. —59,9°.

Нитрозилфторид был также получен прямым фторированием окиси азота фтором в медной трубке в газовой фазе⁹⁹. Неудачны были попытки очистить продукт дистилляцией сырого продукта в кварцевой аппаратуре, так как нитрозилфторид, взаимодействуя с двуокисью кремния, образует четырехфтористый кремний, окись азота, двуокись азота, которые загрязняют вещество:

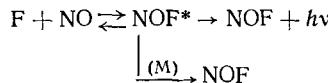
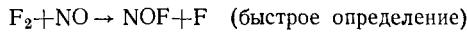


Используя сосуд из фторотена, Фалун и Кенна¹⁰⁰ гладко провели реакцию фтора с окисью азота с 90%-ным выходом нитрозилфторида,

и не загрязненного четырехфтористым кремнием. Позже Раппом и Джонстоном¹⁰¹ была исследована кинетика реакции:



с использованием пламенно-диффузионного метода для измерения скоростей быстрых газовых реакций. Хотя интерпретация результатов иногда двусмысленна, был предложен следующий механизм реакции:



Было проведено также спектроскопическое исследование этой реакции¹⁰².

Нитрозилфторид может быть получен при нагревании нитрозильных комплексов. Например, нитрозилфторборат NOBF_4 , полученный взаимодействием N_2O_3 с HBF_4 при нагревании с фтористым натрием при 300° , образует нитрозилфторид⁹¹.

Обрабатывая нитрозилхлорид трехфтористым мышьяком, Руфф¹⁰³ получил NOAsF_6 ; при нагревании этого комплекса при 320° с порошкообразным фтористым калием в платиновой трубке образуется нитро-зилфторид. Комплекс, полученный из пятифтористой сурьмы, ведет себя аналогично. Эти комплексы NOAsF_6 и NOSbF_6 сами по себе очень

ТАБЛИЦА 4

Физические свойства фтористого нитрозила и нитрофторида

Физические свойства	Фтористый нитрозил		Нитрофторид	
	значение	ссылка на литературу	значение	ссылка на литературу
Температура плавления, °С	—132,5	92	—16,6	125
Температура кипения, °С	—59,9	92	—72,5	125
Критическая температура	—		76,3	125
Плотность жидкости, г/см³	1,326 (—59,9°)	92	1,571 (—101°)	125
Плотность пара (воздух = 1,00)	1,683 1,701	92 94	1,494 (—73°) 2,17—2,31	92 98
Молярный объем при температуре кипения, см³	37,0	99	2,24	128
Молярный объем при 0°, см³	25,9	99	43,5	99
Давление пара, мм	—		30,8	99
Поверхность пятачения, дин/см	—	—	413,8 (—401°)	125
Вязкость, пуазы	—	—	27,6 (—104,5°)	125
Парахор			0,00572 (—101°)	125
Постоянная Троутона	21,3	63	0,00460 (—72,5°)	125
Дипольный момент, D	1,81	106	94,3	87
Длина F—N связи, Å	1,52	92	21,2	63
Длина O—N связи, Å	1,43	92	—	—
Угол связи F—N—O, градусы O—N—O, градусы	110	92	1,35	92
Теплота диссоциации N—F связи, ккал	55,4	108	1,23	92
Теплота гидролиза, ккал/моль	—	—	—	—
Теплота образования, ккал/моль	—15,8	92,108	125	125
Теплота испарения, ккал/моль	4,6	92	31	125

стабильны и могут быть сублимированы при температуре выше 200° в вакууме¹⁰⁴. Нитрозильные комплексы фторидов кремния и селена $(NO)_2SiF_6$ и $(NO)_2SeF_6$ совершенно нестабильны и выделяют нитрозил-фторид даже при комнатной температуре¹⁰⁴. Хасцелдин¹⁰⁵ показал, что при пиролизе трифторнитрометана CF_3NO_2 при 500° в платиновой трубке образуются нитрозилфторид, двуокись углерода и фтористый карбонил. Гептафторнитропропан $CF_3CF_2CF_2NO_2$ в аналогичных условиях образует те же самые продукты, наряду с небольшими количествами C_2F_5COF и C_3F_6 . Из-за недоступности исходных материалов и образования ряда побочных продуктов этот пиролитический процесс представляет только теоретический научный интерес.

Физические константы фтористого нитрозила приведены в табл. 4. Фтористый нитрозил является бесцветным в твердом, жидким и газообразном состояниях. Зависимость давления насыщенного пара от температуры жидкого фтористого нитрозила выражается уравнением⁹⁹:

$$\lg P_{mm} = -\frac{7234}{4,573T} + 1,75 \lg T - \frac{0,0742T}{4,573} + 9,6840.$$

Вычисленная теплота испарения при нормальной температуре кипения равна 4607 кал/моль, а постоянная Троутона 21,6. Плотность газообразного фтористого нитрозила при комнатной температуре превышает теоретическое значение на 2%, возможно, из-за небольшой ассоциации молекул⁹⁹. Плотность жидкого фтористого нитрозила между —125 и —67° выражается уравнением $d=1,919-0,0278 T^{99}$.

Структура молекулы была определена при изучении инфракрасного¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ и микроволнового спектров¹⁰⁹⁻¹¹⁰. Фтористый нитрозил представляет собою напряженную несимметричную молекулу, имеющую три основные возможности для колебаний.

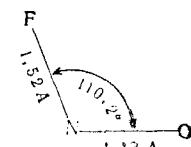
Была вычислена¹¹¹ энергия диссоциации связи фтор—азот для фтористого нитрозила, равная 55,4 ккал; на 11 ккал меньше, чем значения для простой связи для трехфтористого азота^{60, 61} и тетрафторгидразина¹¹. Длина связи фтор—азот у фтористого нитрозила аномально велика^{109, 110}.

Силовые константы для фтористого нитрозила были вычислены^{112, 113} на основании данных ИК-спектра.

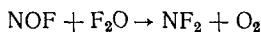
Потенциальные константы также были вычислены из данных ИК-спектра, с использованием метода FG матриц Вильсона и валентной силы поля¹¹⁴. Вычисленные и наблюдаемые значения волновых чисел вполне согласуются для хлористого нитрозила и бромистого нитрозила, но несколько отклоняются для фтористого нитрозила. Была выведена зависимость между электроотрицательностью и частотой полос поглощения в ИК-спектре для частоты нитрозильной группы в RNO, где R=F, Cl, Br, CH₃CO, HO, CH₃O, C₂H₅O, C₆H₅¹¹⁵. Значения частот и силы межэлектронного взаимодействия заместителей находятся в линейной зависимости и близки между собой.

Дипольный момент молекулы фтористого нитрозила был определен Магнусоном¹⁰⁹. Дипольные моменты связей N—F и N—O равны $1,75 \cdot 10^{-18}$ и $-0,17 \cdot 10^{-18}$ электростатических единиц соответственно, для всей молекулы фтористого нитрозила $1,81 \cdot 10^{-18}$.

Стейфенсон и Джонс¹¹³ вычислили стандартные термодинамические функции фтористого нитрозила в интервале температур от 273,16 до 1500° К. Исходя из теплоты реакции $2NO + F_2 \rightarrow 2NOF$, при 298° К была подсчитана стандартная теплота образования $\Delta H^\circ = -15,8$ ккал¹¹¹.



Хотя фтористый нитрозил намного менее активен, чем элементарный фтор, он реагирует с сильным разогреванием с бором, кремнием, красным фосфором и мышьяком на холода^{87, 94, 98}. При нагревании натрий и сурьма моментально реагируют с ним с образованием фтора и окиси азота^{87, 98}. На холода медь, алюминий, свинец и висмут очень медленно реагируют с фтористым нитрозилом; олово медленно реагирует при нагревании^{87, 98}. При реакции фтористого нитрозила с металлами образуется окись азота, в других реакциях — двуокись азота. Фтористый нитрозил даже при нагревании не реагирует с углеродом, серой и иодом⁹⁸, но Руфф⁹⁹ установил, что сера, селен и окись вольфрама (VI) при обработке фтористым нитрозилом при 300° образуют белые пары. Порошкообразный магний, цинк, железо и вольфрам реагируют с фтористым нитрозилом с образованием фтористого водорода⁹⁶. Смесь твердого фтористого нитрозила и окиси фтора (F_2O) при плавлении взрывается, а газообразные продукты воспламеняются при смешении⁸⁷:



С водой фтористый нитрозил образует голубой раствор, который разлагается с образованием окиси азота, азотистой кислоты, азотной кислоты и фтористоводородной кислоты; с едким натром образуется окись азота, нитрит натрия, пират натрия и фтористый натрий⁹⁹. Куняц с сотрудниками изучал позже¹¹⁶ реакцию фтористого нитрозила с фторолефинами, NOF и $NOBF_4$ были использованы для получения нитрозаминов, алкилнитритов и алкилнитратов¹¹⁷.

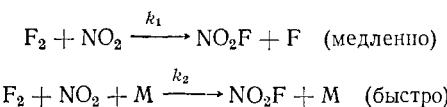
Сил и Сойер¹¹⁸ показали, что растворы фтористого нитрозила во фтористом водороде содержат соль $NO^+(HF)F^-$, которая с окисью азота дает фиолетовое окрашивание. Свойства фтористого нитрозила такие, какие можно ожидать от фторангидрида азотистой кислоты. Фтористый нитрозил образует продукты присоединения с большим числом фторидов; в результате получаются, например $NOAsF_6$, $NOSbF_6$, $NOVF_6$, $NOTaF_6$ и $NOBF_4$ ^{91, 94, 119}, но эти соединения не содержат связи F—N и поэтому не рассматриваются в данном обзоре. Концентрированная серная кислота реагирует с фтористым нитрозилом с выделением тепла, образуя нитрозилсерную кислоту и фтористый водород⁹⁹. Жидкий серный ангидрид не полимеризуется при хранении в присутствии 0,1—2% NOF или $NOPF_6$ ¹²⁰. Фтористый нитрозил рассматривался в качестве возможного окислителя реактивных топлив¹²¹. Была вычислена максимальная теоретическая скорость реакции его с различными элементами и их гидридами¹²⁰.

5. *Нитрилфторид* NO_2F . Ряд работ посвящен получению, применению нитрилфторида, а также его химическим и физическим свойствам^{63, 87, 92—94, 98, 122—125}.

В 1905 г. Муассан и Лебо^{126, 127} провели реакцию окиси азота с избытком фтора при температуре жидкого кислорода. После удаления избытка фтора был получен загрязненный нитрилфторид, который представлял собой белый твердый продукт, плавящийся при —139°, или бесцветную жидкость, кипящую при —63,5°. Нитрилфторид при обычных условиях представляет собою бесцветный газ, дымящий во влажном воздухе, сильно действующий на слизистую оболочку, вызывая болезненное, длительное раздражение. Примерно через 25 лет Руфф с сотрудниками⁹⁹ при попытке повторить работу Муассана получил фтористый нитрозил, а не нитрилфторид. Руфф объясняет образование нитрилфторида в опытах Муассана случайным присутствием кислорода во фторе. В 1929 г. Руфф¹⁴ успешно провел реакцию фтора с двуокисью азота, при этом был получен нитрилфторид.

Хезерингтон и Робинсон¹²⁵ показали, что этот метод непригоден для получения нитрилфторида, так как эта реакция настолько экзотермична, что часто сопровождается воспламенением. Продукты реакции представляют собою смесь оксифторидов азота, загрязненную четырехфтористым кремнием, образующегося при реакции с кварцевым стеклом. Чтобы избежать загрязнения продуктов реакции четырехфтористым кремнием, эту реакцию нужно проводить в аппаратуре из фторотена¹⁰⁰. В этом случае реакция протекает гладко и получается нитрилфторид с 90%-ным выходом.

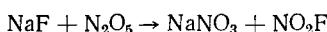
Была изучена кинетика реакции фтора с двуокисью азота¹²⁸, для этого было использовано поглощение света двуокисью в процессе реакции. При низких концентрациях реагирующих веществ ($0,5 - 20 \cdot 10^{-18}$ моль/см³) удается понизить скорость чрезвычайно быстрой реакции до значения, позволяющего проводить кинетические измерения. В пределах $27,7 - 70,2^\circ$ скорость реакции имеет I-й порядок по каждому реагенту и не зависит от концентрации нитрилфторида. Предложен следующий механизм:



В этих уравнениях M изображает молекулу любого присутствующего в реакции вещества. Эмпирическая константа скорости 2-го порядка k_1 является скоростью элементарной бимолекулярной реакции, и если константу скорости изобразить в виде $Ae^{-E/RT}$ значение A будет равно $1,6 \cdot 10^{-12}$ см³/моль⁻¹ сек⁻¹, а $E = 10,5$ ккал. Предэкспоненциальный фактор Аррениуса A был вычислен и сопоставлен с фактором для ряда бимолекулярных реакций в газовой фазе, происходящих с участием двуокиси азота и других простых молекул (фтор, азот, окись углерода)¹²⁹.

Позже было описано¹³⁰ одностадийное получение нитрилфторида реакцией слегка нагревого безводного нитрита натрия с газообразным фтором, которую проводили в стеклянной посуде. Нитрит почти количественно превращается в нитрилфторид; при этом необходимо тщательно регулировать температуру реакции, чтобы избежать воспламенения в среде фтора двуокиси азота, образующейся в качестве побочного продукта. При воспламенении двуокиси азота горячее желтое пламя корродирует стекло, и полученный при этом нитрилфторид загрязняется четырехфтористым кремнием.

Фтористый нитрил можно также получать без применения элементарного фтора. Так, нитрилфторид был получен с 5%-ным выходом при пропускании струи хлористого нитрила NO_2Cl над фтористым серебром в платиновой трубке, нагретой до 240° ¹³¹. Если пятиокись азота сконденсировать в сухой фтористый натрий в закрытой системе и смесь по-переменно нагревать и охлаждать в жидким азоте (для удаления кислорода, образующегося в качестве побочного продукта при разложении пятиокиси азота), то образуется нитрилфторид по уравнению¹³²:



Был получен NO_2BF_4 с выходом 94% взаимодействием при -20° фтористого водорода с пятиокисью азота в нитрометане, насыщенным трехфтористым бором¹³³. При нагревании до 170° это производное нитрония разлагается, не расплавляясь, с образованием нитрилфторида. Шмайсер¹³⁴ описал подобную реакцию: он нагревал нитрильный комплекс NO_2BF_4 при 200° в вакууме в платиновом тигле в присутствии

фтористого натрия. Нитрилфторид собирался и вымораживался в ловушке, охлажденной жидким азотом.

Позже Хезерингтон и Робинсон¹³⁵ вновь определили физические константы нитрилфторида, внеся поправку для некоторых данных, опубликованных ранее Руффом с сотрудниками⁹⁹. Эти данные приведены в табл. 4. Кривая упругости пара фтористого нитрила представлена уравнением⁹⁹:

$$\lg P_{mm} = -(5692 / 4,573T) + 1,75 \lg T - (0,051606T / 4,573) + 7,3187.$$

Плотность жидкого фтористого нитрила в пределах от $-103,8$ до $-64,6^{\circ}$ выражена уравнением:

$$d_L = 2,046 - 0,00276T \text{ г / см}^3$$

Коэффициент объемного расширения для этого температурного предела равен $0,00118 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ¹³⁵. Измерения вязкости (η) от $-118,5$ до $-84,2^{\circ}$ показали, что для уравнения

$$\eta_t = \eta_0 (1 + At + Bt^2)$$

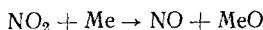
$$A = -0,000579, B = -0,0000384 \text{ см}^3$$

Критическая температура, вычисленная из поверхностного натяжения (v) и плотности d_L , равна $76,8^{\circ}$, что хорошо согласуется с экспериментально полученными значениями $75-76^{\circ}$.

Изучение ИК- и Раман-спектров¹³⁶, изучение микроволнового спектрального анализа¹³⁷ и измерения ядерномагнитного резонанса¹³² позволили определить структуру нитрилфторида. Данные ядерномагнитного резонанса показали, что между отдельными пиками имеются

большие расстояния, что устраивает возможность расщепления N^{14} ядер, которое может осуществляться через промежуточный атом кислорода.

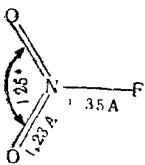
В химическом отношении нитрилфторид чрезвычайно активен. С кварцевым стеклом он менее активно взаимодействует, чем фтористый нитрозил⁸⁷, но стекла, содержащие меньше кремния, взаимодействуют с фтористым нитрилом при обычной температуре⁹⁴. Хезерингтон и Робинсон¹²⁵ распределили металлы по их активности к фтористому нитрилу на три группы. Первая, самая большая, группа охватывает те металлы, которые образуют и окиси, и фториды при реакции с фтористым нитрилом. Реакция может проходить, по крайней мере, в две стадии, потому что N_2O_3 характерного голубого цвета может быть выделен из газообразных продуктов. Предложен следующий механизм.



где Me — реагирующий металл.

К этой группе металлов относятся: натрий, калий, серебро, цинк, кадмий, алюминий, титан, цирконий, торий, олово, свинец марганец, железо и никель.

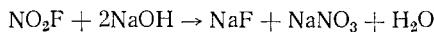
Ко второй группе металлов (хром, молибден, вольфрам, уран) относятся также металлы, которые при реакции с фтористым нитрилом образуют оксифториды. Поскольку окислы этих металлов, взаимодействуя с фтористым нитрилом, образуют оксифториды, вероятно, что вначале из металлов образуются окислы, а затем оксифториды по общему уравнению: $2NO_2F + Me \rightarrow 2NO + MeO_2F_2$.



К третьей группе относятся металлы (бериллий, магний, кальций, золото), которые не взаимодействуют с фтористым нитрилом ниже 300°. За исключением теллура и брома почти все неметаллы взаимодействуют с фтористым нитрилом, образуя комплексные соли нитрония, такие, как NO_2BF_4 , $(\text{NO}_2)_2\text{SiF}_6$, NO_2PF_6 , NO_2SbF_6 и др.

Энсли, Хезерингтон и Робинсон описали ¹³⁰ реакции фтористого нитрила со многими элементами, фторидами и окислами неметаллов; при этом был получен ряд новых соединений нитрония. Их свойства и получение обсуждались в работе Хезерингтона и Робинсона ¹²⁵, но, поскольку комплексы нитрония не содержат связи азот — фтор, в данном обзоре они подробно не рассматриваются. Комплексы нитрония при нагревании с безводным фтористым натрием ^{131, 134} или без него ¹³³ выделяют фтористый нитрил.

Фтористый нитрил не взаимодействует на холода с водородом ^{94, 98, 127} и серой ^{87, 94, 98, 127}. С углеродом он не реагирует даже при постепенном нагревании до температуры красного каления, но Руфф с сотрудниками ⁹⁹ установил, что эти реакции могут иметь место. Фтористый нитрил более активен, чем фтористый нитрозил в реакциях с большинством элементов и их производными. Он образует комплексные соли (например, NO_2VOF_4 , NO_2VF_6 , $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$, NO_2BF_4 и др.) ^{87, 138}. Фтористый нитрил моментально и количественно разлагается водой с образованием эквимолекулярной смеси фтористоводородной и азотной кислот ^{94, 98, 122, 127}. Эта реакция используется для анализа фтористого нитрила. Едкий натр реагирует количественно с фтористым нитрилом, образуя фтористый натрий и нитрат натрия ^{87, 99}.



При обработке бромидов или иодидов фтористым нитрилом выделяется бром или иод ⁹⁴.

Фтористый нитрил является сильным нитрующим агентом органических соединений. Этой реакции посвящен обзор Хезерингтона и Робинсона ¹²². При использовании фтористого нитрила в качестве нитрующего агента выход продуктов нитрования выше, чем при применении хлористого нитрила. По-видимому, это связано с большим сродством электронов к атому фтора ¹²⁵ у фтористого нитрила. Фтористый нитрил инертен по отношению к алифатическим и дезактивированным ароматическим соединениям (например, нитробензол). Соединения, которые normally нитруются «нитрующей смесью», при обработке фтористым нитрилом образуют нитропроизводные. Активные ароматические соединения (например, амины) в этих условиях быстро осмоляются.

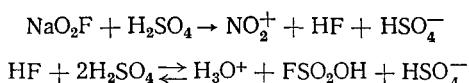
Хезерингтон и Робинсон ¹³⁹ пропускали фтористый нитрил через ряд органических веществ или их растворы в инертном растворителе. Пентан, хлороформ, четыреххлористый углерод и бензойная кислота не реагируют с ним.

Сероуглерод реагирует медленно. Бензол при этом превращается на 65% в нитробензол и на 5% в *t*-динитробензол. Из нафтилина образуется 35% 1-нитронафтилина, а из антрацена — 9-нитроантрацен. Из толуола получается 55% 2,4-динитротолуола, из бромбензола — 60% *p*-нитробромбензола наряду со следами *o*-нитробромбензола. Нитробензол мало активен в этой реакции, образует только следы *t*-динитробензола. Бензальдегид обычно образует только следы бензойной кислоты. Из фенола получаются только следы *o*- и *p*-нитрофенолов. Салициловая кислота образует 5-нитросалициловую кислоту. Этиловый спирт с нитрилфторидом образует этилнитрат и продукты окисления — ацетальде-

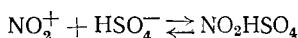
гид и уксусную кислоту. Анилин, хинолин, фуран, анизол, дифениловый эфир и *t*-крезол в этих условиях осмоляются.

Олах с сотрудниками¹¹⁷ получил нитрозамины, алкилнитриты и алкилнитраты, используя для этой цели NOBF_4 и NO_2BF_4 . Бензол, толуол, фторбензол, хлорбензол и нитробензол нитруются с высокими выходами NO_2BF_4 или NO_2F в присутствии трехфтористого бора^{117, 133, 140}. Бензотрифтогид, фтористый нитрил и трехфтористый бор (1 : 1 : 1) образуют комплекс, устойчивый при -50° . При нагревании комплекс разлагается почти нацело с образованием *t*-нитробензофторида¹⁴⁰. Было проведено исследование механизма реакции ионной полимеризации α -олефинов в присутствии фтористого нитрила и трехфтористого бора¹⁴¹.

В обзорах^{125, 142} приведены свойства растворов фтористого нитрила в концентрированных минеральных кислотах. Определение электропроводности, плотности, вязкости, измерения криоскопии и Раман-спектра проводились в растворах фтористого нитрила в концентрированных серной, селеновой, ортофосфорной кислотах. При концентрациях, не превышающих 1 мол. %, фтористый нитрил диссоциирует на ионы нитрония и бисульфата:



При концентрации фтористого нитрила от 1 мол. % до 9,6 % (максимальная проводимость) первая реакция сопровождается обратимым равновесием:



Максимальная вязкость достигается при 22 мол. % концентрации фтористого нитрила. При 68 мол. % выделяется твердый $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ и раствор желтеет благодаря присутствию двуокиси азота¹²⁵.

Фтористый нитрозил и фтористый нитрил были предложены в качестве компонентов в ракетных топливах¹⁴³. Были вычислены максимальные теоретические скорости реакций фтористого нитрозила и фтористого нитрила с различными гидридами [N_2H_4 , LiH , B_2H_5 , LiAlH_4 , $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, SiH_4 , $\text{Be}(\text{CH}_3)_3$, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$], органическими соединениями (диацетилен, октан, этиловый спирт, анилин), элементами (водород, литий, натрий, бериллий, магний, алюминий, углерод, кремний)¹²¹.

III. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ N—F

Имеются краткие сообщения, посвященные органическим соединениям, содержащим связь N—F^{66, 87, 144–151}.

Муассан¹⁵² в 1900 г. показал, что диметиламин, анилин и пиридин реагируют с фтором с воспламенением. Муассан выделил в результате реакции углерод, фтористый водород и четырехфтористый углерод, но доказать присутствие органических соединений, содержащих связи N—F, не смог. Кажется мало вероятным, что при таких жестких условиях могут образовываться подобные органические соединения.

Руфф и Гизе¹⁵³ впервые описали органическое соединение, содержащее группу F—N. При прямом фторировании твердого цианистого серебра, смешанного с фтористым кальцием, эти авторы получили смесь газообразных продуктов (CF_4 , CF_3NF_2), C_2F_6 и соединения эмпирической формулы $(\text{CNF}_3)_2$. Они предположили, что это — смесь соединений $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$, $\text{CF}_2\text{NF}-\text{CF}_2\text{NF}$, $\text{CF}_2=\text{NCF}_2\text{NF}_2$ и других изомеров. Руфф

и Вилленберг¹⁵⁴ при прямом фторировании цианистого серебра в несколько других условиях получили гексафторазометан $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$. Это соединение изучал также Бигелоу с сотрудниками¹⁵⁵.

Коатсом с сотрудниками¹⁵⁶ при действии газообразного фтора (разбавленного азотом) на твердый феррицианид и ферроцианид калия был выделен трифторметилдифторамин F_3CNF_2 , свободный от перфторэтана. Кривая давления пара CF_3NF_2 , измеренного в пределах от -135 до -75° , представлена уравнением:

$$\lg P_{\text{мм}} = -7,474 - (901,0/T)$$

из которого вычислена скрытая теплота испарения, равная $4,12 \text{ ккал/моль}$, и постоянная Троутона, равная $21,0$. Кривая давления пара твердого продукта, т. пл. которого $-122,1^\circ$, представлена уравнением:

$$\lg P_{\text{мм}} = 7,95 - \frac{970}{T}$$

При фторировании безводного цианистого водорода трехфтористым кобальтом при $200-250^\circ$ образуется CF_4 , CF_3NF_2 (с примесью C_2F_6), фракции, эмпирические формулы которых соответствуют $(\text{CNF}_3)_2$ и $(\text{CNF}_4)_2$, и смесь веществ высокого молекулярного веса, содержащая углерод, азот и фтор, которые неактивны ко всем веществам за исключением нагретого калия¹⁵⁶.

Крейг¹⁴⁵ систематически изучил реакцию фторирования хлорциана, бромциана и иодциана, используя для этой цели фтористое серебро (II). Была получена смесь продуктов, среди которых основным продуктом реакции были $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$; присутствие органических соединений, содержащих связи $\text{N}-\text{F}$, не было доказано.

Изучалось косвенное фторирование азотсодержащих фторорганических соединений^{157, 158} фтористым серебром в мягких условиях. Эта реакция исследовалась для соединений со следующими функциональными группами: $=\text{N}=\text{C}=$, $\text{N}\equiv\text{C}-$, $\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_3$, $=\text{NH}$, $=\text{NCOF}$, $=\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $=\text{NHCOF}$ и $=\text{CONH}_2$. Большинство из этих соединений вступает в реакцию между 20 и 100° . Ход реакции можно объяснить следующим образом. Фтор атакует углерод, где только возможно, и образует свободный радикал у атома углерода, стоящего в наиболее близком положении от атома азота. Затем радикал может реагировать с фтором или рекомбинироваться с другим радикалом, или подвергается внутримолекулярной перегруппировке. Среди этих превращений преобладает реакция рекомбинации.

Одновременно с работами с чисто неорганическими соединениями велись исследования реакции фтора и фторирующих агентов с органическими соединениями. Большая часть азотсодержащих фторорганических соединений получается фторированием соединений со структурой, аналогичной неорганическим соединениям, содержащим водород.

Органическое вещество растворяется в безводном фтористом водороде, находящемся в специальной ячейке, при максимальном нагревании (обычно меньше $5-6 \text{ V}$)¹⁵¹. В этих условиях не образуется элементарный фтор, и органическое вещество превращается в перфторпроизводное, наряду с фторированными продуктами расщепления в результате анодного процесса, пока еще плохо исследованного. Продукты неполного фторирования образуются редко. Перфторированное производное обычно более летуче, чем исходное вещество, и выносится из электролизера водородом, выделяющимся на катоде в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Последующее фракционирование приводит к четкому

разделению различных перфторированных продуктов. Иногда перфторированное соединение нерастворимо в безводном фтористом водороде и образует нижний слой, который можно слить и разделить дистилляцией. При фторировании аминов в газовой фазе в присутствии трехфтористого кобальта получаются перфторамины с низким выходом^{159, 160}. Лучшим методом является электрохимическое фторирование, приводящее к получению перфторированных соединений с хорошим выходом. Замещение углерода азотом во фторзамещенных углеводородах не приводит к заметному изменению физико-химических свойств^{124, 148, 161}. Для азотсодержащих фторуглеводородов в ИК-спектре характерен острый пик в области 10μ ¹⁶². Интересно отметить то, что перфторамины совершенно не основны, устойчивы к 5%-ному раствору едкого натра, не растворяются в 5N соляной кислоте, химически инертны, это говорит о том, что они являются скорее производными трехфтористого азота, чем производными аммиака и аминов. Перфторамины обладают характерным затхлым запахом. Органические соединения, из которых фторированием были получены производные, содержащие связи N—F, разделяются на следующие обширные группы: амины (алифатические, ароматические, гетероциклические), амиды, нитрилы, перфторолефины и метилтиоцианат.

A. Получение из аминов

Хазельдин^{159, 160, 163} показал, что фторирование третичных аминов в газовой фазе трехфтористом кобальтом приводит к получению соответствующих перфторированных соединений с низким выходом. Было проведено много исследований по изучению поведения ароматических и гетероциклических аминов в реакциях фторирования трехфтористым кобальтом или электролитическим методом^{6, 24, 151, 161, 164, 165}. Так, пиридин и анилин образуют перфторпиридин и перфторциклогексиламин, соответственно, наряду с перфторированными продуктами разложения. Фторирование диметиламилина приводит к получению смеси перфторциклогексана, перфтордиметиламина и, по-видимому, перфтордиметилциклогексиламина. Перфтордиметиламин также получается при фторировании триметиламина¹⁶⁶. Метиламилин образует перфторциклогексан и перфторметиламин, второе соединение получается также при пропускании метиламина над трехфтористым кобальтом. Во всех случаях выход перфтораминов очень низок.

Бигелоу с сотрудниками¹⁶⁵ проводил прямое фторирование некоторых аминов и показал, что при изменении условий моно-, ди- и триметиламины не только фторируются, но и подвергаются алкилированию, деалкилированию и димеризации. Диметиламин, например, образует CF_3NF_2 , $(\text{CF}_3)_2\text{NF}$, $(\text{CF}_3)_3\text{N}$, $(\text{CF}_3)_2\text{N}=\text{N}(\text{CF}_3)_2$ и другие продукты. Триметиламин образует CF_3NF_2 , $(\text{CF}_3)_2\text{NF}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{NF}_2$ и летучую димерную фракцию, которая содержит, вероятно, $\text{CF}_3\text{NFNF}\text{CF}_3$ или изомеры $\text{CF}_3\text{N}\text{NF}(\text{CF}_3)_2$ и $(\text{CF}_3)_2\text{N}=\text{N}(\text{CF}_3)_2$.

Из этилендиамина и этиленимина получаются значительные количества $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$, которое стабильно при 500° и даже устойчиво по отношению к фтору до 400° . Этим объясняется, что фтор не присоединяется быстро к азот-азотной двойной связи в перфторуглеводородных производных. Этиленимин также образует $(\text{CF}_3)_2\text{NF}$.

Интенсивно изучалось фторирование различных гетероциклических азотсодержащих соединений. Симонс²⁵ нашел, что при электролизе пиридина в безводном фтористом водороде образуется трехфтористый азот и перфторпентан, а не образуется перфторпиперидин¹⁶¹. В более позднем сообщении¹⁶⁶ было показано, что образуются перфторпентан и

перфторпиперидин; эти газы были разделены на 2-метровой хроматографической колонке. Хазельдин¹⁶¹ фторировал 2,6-диметилпиридин каталитическим методом (фтор и позолоченная или посеребренная медь) и трехфтористым кобальтом. При этом он получил небольшое количество твердого вещества, т. пл. 94—95°, обладающего характерным затхлым запахом, которое, как он предположил, является перфтор-2,6-диметилпиперидином. С хинолином также проводили реакции фторирования¹²⁴. Из данных, полученных при сжигании перфторпиперидина, пытались определить энергию связи азот — фтор¹⁶⁸. Бурдон с сотрудниками¹⁶⁹, пропуская перфторпиперидин при 560° через никелевую трубку, наполненную насадкой из никелевой сетки, обнаружил, что идет отщепление фтора, и из перфторпиперидина получается пентафторпиридин. Это соединение также образуется при пропускании перфторпиперидина под давлением ниже 1 мм рт. ст. над железной проволокой при 580—610°¹⁷⁰.

При фторировании некоторых вторичных и третичных циклических аминов в безводном фтористом водороде с использованием электролизера Симона для фторирования²⁵ было показано, что пиридин, С-замещенные пиридины и морфолин образуют соответствующие перфторированные циклические соединения. N-замещенные пиперидины и 1-метилморфолин образуют соответствующие третичные перфторамины¹⁷¹. Во всех случаях наблюдается значительное расщепление с образованием главным образом трехфтористого азота.

При фторировании меламина не образуются ожидаемый $F_2NCF_2NF_2$ и продукт фторирования, содержащий триазеновые кольца, а получаются только CF_4 , загрязненный FCN , CF_3NF_2 , $(CF_3)_2NF$ и другие известные продукты. Циануруфтогид весьма инертен по отношению к фтору даже в жестких условиях. Продукты, полученные в результате его фторирования, состоят из неразделяющейся смеси CF_4 , $(CF_3)_2NF$, CF_3NF_2 и сублимирующегося твердого остатка¹⁷².

Спектры ядерномагнитного резонанса некоторых алифатических и циклических перфтораминов были приведены в работе Мюллера с сотрудниками¹⁷³.

Хюккель¹⁷⁴ и Нердель¹⁷⁵ обрабатывали фтористую ртуть (П) перфтор-2-азапропеном $CF_2N=CF_2$ и указали, что фтор присоединился к двойной связи азот — углерод с образованием азотсодержащего фторорганического соединения. Однако другие авторы¹⁷⁶ при попытке воспроизвести эту реакцию получили только ртутное производное бис-(перфторметил)амина, $(CF_3)_2NHgN(CF_3)_2$. Таким образом, становится очевидным, что фтор не присоединяется к азометиновому звену.

Изучалась реакция¹⁷⁷ фторирования некоторыми фторидами металлов двойной связи $CF_3N=CF_2$: было показано, что, например, фтористое серебро (П) при комнатной температуре образует димер азометина $(CF_3)_2NCF=NCF_3$ и гидразин $(CF_3)_2N—N—(CF_3)_2$. При более высокой температуре и мономер $CF_3N=CF_2$ и димер $(CF_3)_2NCF=NCF_3$ превращаются в $(CF_3)_2NF$. Гидразин $(CF_3)_2N—N(CF_3)_2$ дальше не реагирует. Трехфтористый кобальт с $CF_3N=CF_2$ образуют $(CF_3)_2NF$ и гидразин; димер в этих условиях не получается.

В. Получение из амидов

При прямом фторировании мочевины при 0° образуется желтая коррозирующая жидкость, содержащая больше 16% фтора, активного по отношению к иодистому водороду, и 45—55% общего фтора⁸⁵. При разгонке смеси был выделен дифторамин HNF_2 , но не было получено органическое соединение, содержащее N—F-группу.

Бигелоу с сотрудниками¹⁷⁸ изучал действие фтора на диметилформамид, метилформамид и ацетамид. Диметилформамид в относительно мягких условиях¹⁷⁹ образует с хорошим выходом $(CF_3)_2NF$, но при более жестких условиях получается смесь $(CF_3)_2NF$, $(CF_3)_3N$, $(CF_3)_2NN(CF_3)_2$ и небольшое количество $CHF_2NFNF_2CF_3$. Фторирование метилформамида в жестких условиях приводит к получению $CF_2=NF$, CF_3NF_2 и $(CF_3)_2NF$. Ацетамид при фторировании даже в мягких условиях расщепляется наряду с замещением водорода, образуя фтористый ацетил и азот.

С. Получение из нитрилов

Фторирование ацетонитрила¹⁶³ или трифторацетонитрила^{156,172,178} приводит к получению $C_2F_5NF_2$: фторирование C_2H_5CN к $CF_3(CF_2)_2NF_2$ ¹⁷²; при фторировании C_3H_7CN образуется $C_3F_7NF_2$ ¹⁴⁸. В качестве побочного продукта фторирования ацетонитрила получается трифторметилинимид $CF_2=NF$, представляющий собой бесцветный газ с тошнотворным запахом.

Крайг¹⁴⁵ показал, что $CF_2=NF$ может димеризоваться при нагревании или облучении УФ светом. Это соединение очень активно взаимодействует с металлической ртутью, выделяет иод из раствора иодистого калия, полностью поглощается щелочным раствором бисульфита и может рассматриваться в качестве потенциального мономера для получения перфторированных полимеров типа $(CF_2=NF)_n$ ^{148,163}. Фторирование ацетонитрила фтором, сильно разбавленным гелием, в газо-паровой фазе на медном катализаторе приводит к получению только четырехфтористого углерода и других фторированных углеводородов¹⁸⁰. При этом также образуется полимерный продукт, содержащий азот. При более высокой концентрации фтора образуются CF_4 , C_2F_6 , $CF_2=NF$, $CF_3-CF_2=NF_2$ и высокофторированные азотсодержащие полимеры (устойчивые до 475°). Фторирование трифторацетонитрила или пентафторпропионитрила в мягких условиях¹⁷⁸ приводит к образованию $CF_3CF_2N=NCF_2CF_3$ и $CF_3(CF_2)_2N=N(CF_2)_2CF_3$, в то время как при фторировании в жестких условиях CF_3CF_2CN получается $CF_3(CF_2)_2NF_2$. Нитрил малоновой кислоты, $CH_2(CN)_2$ фторировали над металлическим катализатором в различных условиях^{167,179}, при этом было получено пятичленное циклическое соединение $CF_2CF_2CF_2NFNF_2$, наряду с пер-

фтор-1,3-диаминопропаном $F_2NCF_2CF_2NF_2$. Трифторацетонитрил фторировали трехфтористым азотом при 520° в присутствии фтористого цезия как катализатора⁶⁷. Были получены: CF_3NF_2 , $CF_3N=CF_2$, $(CF_3)_2NF$, $(CNF)_3$ и CF_4 .

Д. Получение из перфторолефинов

Трехфтористый азот может быть использован как фторирующий агент для получения перфторолефинов^{66,67}. Перфторпропилен $CF_3CF=CF_2$ почти не реагирует с трехфтористым азотом ниже 450° в присутствии фтористого натрия, используемого как катализатор. При 520° за время контакта 103 сек 87% перфторпропилен взаимодействуют с NF_3 с образованием смеси фторированных продуктов в следующих молярных отношениях:

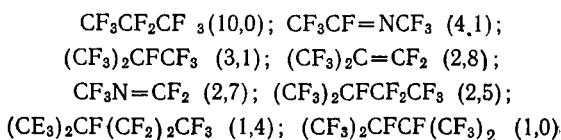


ТАБЛИЦА 5
Физические свойства азотсодержащих фторорганических соединений

Эмпирическая формула	Структурная формула	Температура плавления или замерзания, °C	Температура кипения, * °C	Другие данные **	Ссылки на литературу
CF ₃ NO	FCONF ₂	-152,5	-82,4		144,153
CF ₃ N	CF ₂ -NF		-101 до -95		148,163,179, 180,181
CF ₅ N	CF ₃ NF ₂	-122,1	-78 до -75		24,153,155, 156,161
CF ₉ NS	SF ₅ CF ₂ NF ₂	-153	9,5	r	172,178
C ₂ F ₇ N	CF ₃ CF ₂ NF ₂	стекло	-40 до -37		155,156,163, 180
C ₂ F ₇ N	(CF ₃) ₂ NF	-171	-38 до -37	i	24,148,156, 161,162,166, 178,179, 180
C ₂ F ₇ HN ₂	CHF ₂ NFNFCF ₃	-123	-15		172,179
C ₃ F ₈ N ₂	CF ₂ -CF ₂ >NF CF ₂ -NF	-124	-35,5/203 мм		
C ₃ F ₉ N	CF ₃ (CF ₂) ₂ NF ₂	-168	0,0		163,172,178
C ₃ F ₁₀ N ₂	F ₂ N(CF ₂) ₃ NF ₂		-8 до 1/207 мм		179
C ₄ F ₉ NO	O CF ₂ -CF ₂ >NF CF ₂ -CF ₂		15/356 мм	r	171,173
C ₆ H ₁₁ N	F ₂ C CF ₂ -CF ₂ >NF CF ₂ -CF ₂		49 до 50	n, d, r, a, m	24,144,161, 167,171,173
C ₆ F ₁₃ N	F ₂ C CF ₂ -CF ₂ >CFNF ₂ CF ₂ -CF ₂ CF ₂		75 до 76	n, d	24,124,161
C ₇ F ₁₅ N	F ₈ C-CF ₂ CF ₂ >NF CF ₂ CF-CF ₃ N F	94 до 95			161
C ₈ F ₁₇ N	F ₃ C(CF ₂) ₂ FC CF ₂ -CF ₂ >NF CF ₂ -CF ₂ CF ₂ -CF ₂		123,5	n, d, a, m	171
C ₈ F ₁₇ N	(CF ₃) ₂ CF-FC CF ₂ -CF ₂ >NF CF ₂ -CF ₂		124,5	n, d, a, m	171

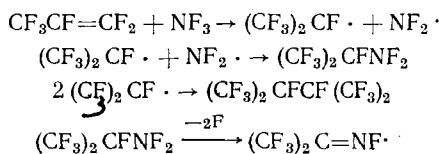
* Температура кипения дана при 760 мм, если не указано давление.

** a=AR_f (вычислена атомная рефракция для фтора); d=d₄²⁵; i=данные ИК-спектра; m=MRD (вычислена из уравнения Лоренца — Лоренца); n=n_d²⁵; r=данные ядерномагнитного резонанса.

При использовании в качестве катализатора вместо фтористого цезия фтористого натрия за то же время контактирования удается провести эту реакцию при 320°. При этих мягких условиях расщепляется только небольшое количество перфторолефина, и соединения, содержащие связи азот — фтор, получаются в следующих молярных соотношениях: (CF₃)₂C=N⁺F⁻ (3,0); (CF₃)₂CFNF₂ (2,5); (CF₃)₂CFCF(CF₃)₂ (2,0); C₄F₉N (1,0); C₃F₈ (<1,0).

Реакция, по-видимому, протекает через образование радикалов, получающихся в результате атаки олефина трехфтористым азотом. Основные продукты реакции могут получаться рекомбинированием радикалов

следующим путем:



E. Получение из метилтиоцианата

Мягкое фторирование в газо-паровой фазе метилтиоцианата в смеси азота и фтора ($\text{F}_2 : \text{CH}_3\text{SCN} : \text{N}_2 = 4 : 1 : 100$) при 90° приводит к получению $\text{SF}_5\text{CN}^{178}$. В более жестких условиях ($\text{F}_2 : \text{CH}_3\text{SCN} : \text{N}_2 = 6 : 1 : 90$) при 95° образуется SF_5CN и низкокипящая жидкость $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{NF}_2$ (т. кип. $9,5^\circ$), медленно разлагающаяся при стоянии.

Кроме предыдущих соединений, также были получены: CF_4 , SF_6 , CF_3SF_5 , C_2F_{10} и $\text{CF}_2=\text{NF}$.

В табл. 5 приведены некоторые характеристики азотсодержащих фторорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. V. Sidwick, *The Chemical Elements and their Compounds* Clarendon Press, Oxford, 1950. т. I, стр. 704.
2. O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, *Ztschr. anorg. chem.*, **172**, 417 (1928).
3. J. F. Haller, *A Study of the Preparation, Structure, Properties and Decomposition of Azine Fluoride and of Difluorodiazine*, Doct. Dissert., Cornell University, Ithaca, 1942.
4. C. B. Colburn, A. Kennedy, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5004 (1958).
5. L. F. Audrieth, *J. Chem. Educ.*, **7**, 2055 (1930).
6. L. F. Audrieth, *Acids. Bases and Non-Aqueous Systems*, 23rd. Annual Pristley Lectures, State College, Pennsylvania, 1949, стр. 43—56.
7. L. F. Audrieth, B. A. Ogg, *The Chemistry of Hydrazine*, John Wiley and Sons, Inc., 1951, стр. 3—4.
8. C. B. Colburn, *Abstracts of Papers presented at the 137th Meeting of the American Chemical Society*, Cleveland, Ohio, 1960, стр. 5F.
9. S. N. Foner, R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.*, **28**, 719 (1958).
10. S. N. Foner, R. L. Hudson, *Tam же*, **29**, 442 (1958).
11. G. F. Armstrong, S. Marantz, C. F. Coyle, *Heat of Formation of Tetrafluorohydrazine*, Nat. Bur. Stand. Rep. No 6584, Washington, 1959.
12. R. J. Garry, H. C. Miller, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1412 (1956).
13. L. Pierce, E. L. Pace, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1271 (1954).
14. O. Ruff, *Ztschr. angew. Chem.*, **42**, 807 (1929).
15. O. Ruff, W. Menzel, *Zeschr. anorg. Chem.*, **217**, 93 (1934).
16. O. Ruff, L. Staub, *Tam же*, **198**, 32 (1931).
17. O. Ruff, L. Staub, *Tam же*, **212**, 399 (1933).
18. O. Ruff, Герм. пат., 518202 (1930); *C. A.*, **25**, 2376 (1931).
19. O. Ruff, E. Hanke, *Ztschr. anorg. Chem.*, **197**, 395 (1931).
20. S. I. Morrow, D. D. Perry, M. S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6338 (1959).
21. S. I. Morrow, D. D. Perry, M. S. Cohen, C. W. Schoenfelder, *Abstracts of Papers presented at the 137th Meeting of the American Chemical Society*, Cleveland, Ohio, April, 1960, стр. 11M.
22. S. J. Morrow, D. D. Perry, M. S. Cohen, C. W. Schoenfelder, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5301 (1960).
23. G. T. Armstrong, R. S. Jessup, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **64A**, 49 (1960).
24. J. H. Simons, Am. пат., 2490098, 2490099 (1949); *C. A.*, **44**, 6443 (1950).
25. J. H. Simons с сопр. *J. Electrochem. Soc.*, **95**, 47 (1949).
26. Sales Literature (1960) Air Products, Inc., Allentown, Pennsylvania.
27. Sales Literature (February, 1960). Stauffer Chemical Company, N. Y.
28. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, *J. Ztschr. anorg. Chem.*, **207**, 46 (1932).
29. C. R. Bailey, J. B. Hale, J. W. Thompson, *J. Chem. Phys.*, **5**, 274 (1937).
30. J. Goubeau, W. Bues, F. W. Kampmann, *J. Ztschr. anorg. Chem.*, **283**, 123 (1956).
31. E. L. Pace, L. Pierce, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1248 (1955).

32. P. N. Schatz, Abstracts of Papers Presented at the 133rd Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, California, 1958, стр. 40Q.
33. P. N. Schatz, J. Chem. Phys., **29**, 481 (1958).
34. P. N. Schatz, I. W. Leven, Там же, **29**, 475 (1958).
35. Л. М. Свердлов, Оптика и спектроскопия, **8**, 96 (1960).
36. M. K. Wilson, S. R. Polo, J. Chem. Phys., **20**, 1716 (1952).
37. V. Schomaker, Lu Chia-Si, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1182 (1950).
38. W. Gordy, Ann. N. Y. Acad. Sci., **55**, 774 (1952); C. A., **47**, 3115 (1953).
39. C. M. Johnson, R. Trambarulo, W. Gordy, Phys. Rev., **84**, 1178 (1951).
40. J. Sheridan, W. Gordy, Там же, **79**, 513 (1950).
41. K. L. Ramaswamy, Proc. Indian Acad. Sci., **2A**, 365, 630 (1935).
42. H. E. Watson, K. L. Ramaswamy, Proc. Roy. Soc., **A156**, 144 (1936).
43. S. N. Ghosh, R. Trambarulo, W. Gordy, J. Chem. Phys., **21**, 308 (1953).
44. P. P. Kisiluk, The Microwave Spectra and Molecular Structure of Group V Trihalides, Doct. Thesis, Columbia University (1952); Dissert. Abstrs., **13**, 317 (1953).
45. P. P. Kisiluk, J. Chem. Phys., **22**, 86 (1954).
46. R. L. White, Phys. Rev., **94**, 789A (1954).
47. T. Ohki, Res. Rept. Nagoya Ind. Sci. Research Inst., No. 8, 13 (1955); C. A., **50**, 12569 (1950).
48. M. Mashima, J. Chem. Phys., **24**, 489 (1956).
49. R. S. Berry, Там же, **32**, 933 (1960).
50. H. S. Gutowsky, C. I. Hoffman, Там же, **19**, 1259 (1951).
51. E. L. Mutterties, W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1084 (1959).
52. W. Menzel, F. Mohry, Ztschr. anorg. Chem., **210**, 257 (1933).
53. L. Pierce, E. L. Pace, J. Chem. Phys., **23**, 551 (1955).
54. O. Ruff, W. Menzel, Ztschr. anorg. Chem., **217**, 93 (1934).
55. J. F. Durand, Bull. Soc. chem. [5], **3**, 1382 (1936).
56. O. Ruff, K. Clusius Ztschr. anorg. Chem., **190**, 267 (1930).
57. A. R. Siebert, E. L. Pace, J. Phys. Chem., **60**, 828 (1956).
58. R. M. Reese, V. H. Dibeler, Там же, **24**, 1175 (1956).
59. O. Ruff, H. Wallauer, Ztschr. anorg. Chem., **196**, 421 (1931).
60. G. T. Armstrong, S. Marantz, C. F. Coyle, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3798 (1959).
61. S. Marantz, C. F. Coyle, G. T. Armstrong, Heat of Formation of Nitrogen Trifluoride, National Bureau of Standards Report No. 6363, Washington, D. C. 1959.
62. G. T. Armstrong, Fluorine Combustion Calorimetry International Symposium on Fluorine Chemistry, стр. 44, Univ. Birmingham and Chem. Soc., London 1959.
63. A. B. Burg, In Fluorine Chemistry, ed. by J. H. Simons, Acad. Press, Inc. 1950, Vol. I, стр. 86—89.
64. J. Frazer, J. Inorg. and Nucl. Chem., **11**, 166 (1959).
65. R. W. Parry, T. C. Bissot, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1524 (1956).
66. R. D. Dresdner, Some Thermal Reactions of Nitrogen Trifluoride and unsaturated Fluorocarbons, International Symposium on Fluorine Chemistry, Univ. Birmingham and Chem. Soc., London, 1959, стр. 41.
67. R. D. Dresdner, F. N. Tlumac, J. A. Young, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5831 (1960).
68. T. J. Mao, R. D. Dresdner, J. A. Young, Там же, **81**, 1020 (1959).
69. G. Wilkinson, Nature, **168**, 514 (1951).
70. H. H. Rogers, Ind. Eng. Chem., **51**, 309 (1959).
71. C. B. Colburn, Abstracts of Papers presented at the 137th Meeting of the Am. Chem. Soc., Cleveland, Ohio, 1960, стр. 5F.
72. R. D. Dresdner, F. N. Tlumac, J. A. Young, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5831 (1960).
73. Chem. and Eng. News, **38**, No 38, 85 (1960).
74. J. R. Gould, R. A. Smith, Abstracts of Papers presented at the 138th Meeting of the Am. Chem. Soc. 1960, стр. 7M.
75. D. R. Lide, D. E. Mann, J. Chem. Phys., **31**, 1129 (1959).
76. C. B. Colburn, F. A. Johnson, Там же, **33**, 1869, (1960).
77. E. Loughran, C. Mader, Там же, **32**, 1578 (1960).
78. C. B. Colburn, F. A. Johnson, A. Kennedy, K. McCallum, L. C. Metzger, C. V. Parker, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6397 (1959).
79. S. H. Bauer, Там же, **69**, 3104 (1947).
80. C. B. Colburn, C. O. Parker, K. Stevenson, Abstracts of Papers presented at the 138th Meeting of the Am. Chem. Soc., 1960, стр. 30N.
81. M. Schmeisser, P. Sartori, Angew. Chem., **71**, 523 (1959).
82. R. H. Sanborn, J. Chem. Phys., **33**, 1855 (1960).
83. G. Glockler, I. W. Dawson, Calculation of Specific Impulse from Bond Energies, U. S. Army Office of Ordnance, Techn. Rep., 1957.
84. A. Kennedy, C. B. Colburn, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2906 (1959).
85. E. A. Lawton, J. Q. Weber, Там же, **81**, 4755 (1959).
86. O. Ruff, Ztschr. angew. Chem., **46**, 739 (1933).

87. I. G. Ryss, *The Chemistry of Fluorine and Its Inorganic Compounds*, I, стр. 255. State Publishing House for Scientific, Technical and Chemical Literature, Moscow (1956); AEC-tr-3927 (Pt. 1).
88. J. P. Freeman, A. Kennedy, C. B. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5304 (1960).
89. R. C. Petry, Там же, **82**, 2400 (1960).
90. P. Smith, C. N. R. Rao, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1174 (1958).
91. G. Balz, E. Mailänder, *Ztschr. anorg. Chem.*, **217**, 161 (1934).
92. L. W. George, In *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. by F. A. Cotton, Interscience Publishers, Inc., 1960, т. 2, стр. 34—39.
93. D. F. Kirk, R. E. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, том 9, стр. 421, 468. Interscience Encyclopedia, Inc. 1952.
94. I. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, том. VIII, стр. 612, 622. Longmans, Green and Company, Ltd., London, 1928.
95. T. Moeller, *J. Chem. Educ.*, **23**, 441 (1946).
96. O. Ruff, K. Stäuber, *Ztschr. anorg. Chem.*, **47**, 190 (1905).
97. Г. А. Соколовский, И. Л. Куняянц, *Изв. АН СССР. ОХН*, **1960**, 779.
98. L. F. Thorpe, M. A. Whiteley, *Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry*, том 8, стр. 531, 540. Longmans, Green and Company, London, 1949.
99. O. Ruff, W. Menzel, W. Neumann, *J. anorg. Chem.*, **208**, 293 (1932).
100. A. V. Faloon, W. B. Kenna, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2937 (1951).
101. D. Rapp, H. S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **33**, 695 (1960).
102. H. J. Bertin, *The Absorption and Emission Spectra of Nitrosyl Fluoride*, Ph. D. Thesis, Stanford Univ., Stanford, California, (1957). *Dissert. Abstrass*, **17**, 2432 (1957).
103. O. Ruff, *Ztschr. anorg. Chem.*, **58**, 325 (1908).
104. F. Seel, H. Massant, Там же, **280**, 186 (1955).
105. R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2075.
106. E. A. Jones, P. I. H. Woltz, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1516 (1950).
107. D. W. Magnuson, Там же, **20**, 380 (1952).
108. P. I. H. Woltz, E. A. Jones, A. H. Nielsen, Там же, **20**, 378 (1952).
109. D. W. Magnuson, Там же, **19**, 1071 (1951).
110. D. W. Magnuson, *Phys. Rev.*, **83**, 485A (1951).
111. H. S. Johnston, H. I. Bertin, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6402 (1959).
112. H. Siebert, *Ztschr. anorg. Chem.*, **275**, 210 (1954).
113. C. V. Stephenson, E. A. Jones, *J. Chem. Phys.*, **20**, 135 (1952).
114. K. Kawai, K. Shimizu, Kadaku to Kōgyō (Osaka), **29**, 9 (1955); *C. A.*, **49**, 13781 (1955).
115. D. G. O'Sullivan, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1248 (1955).
116. И. Л. Куняянц, Е. Г. Быковская, В. Н. Фрозин, Я. М. Кисель, ДАН, **132**, 123 (1960).
117. G. Oláh, L. Noszko, J. Kuhn, M. Szekely, *Ber.*, **89**, 2374 (1956).
118. F. Seel, H. Sauer, *Angew. Chem.*, **69**, 135 (1957).
119. F. Fairbrother, *Ann. Repts. Progr. Chem.*, **47**, 120 (1950).
120. J. R. Jones, Ам. пат. 2805127 (1957); *C. A.*, **52**, 674 (1958).
121. N. Bowerman, J. Space, Flight, **2**, 1 (1950); *C. A.*, **44**, 5593 (1950).
122. P. P. Bedson, *Ann. Repts. Progr. Chem.*, **2**, 53 (1905).
123. H. I. Emelius, I. S. Anderson, *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*, George Routledge Sons, Ltd., London, 1947, стр. 327.
124. R. N. Haszeldine, A. G. Sharpe, *Fluorine and Its Compounds*, Methuen and Co., London, 1951, стр. 9, 14, 38, 146.
125. G. Hetherington, P. L. Robinson, In *Recent Aspects of the Inorganic Chemistry of Nitrogen*. Spec. Publ., 1457, № 10, стр. 23—32.
126. H. Moissan, P. Lebeau, *C. r.*, **140**, 1573, 1621 (1905).
127. H. Moissan, P. Lebeau, *Ann. chim. phys.*, [8], **9**, 221 (1906).
128. R. L. Perrine, H. S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2202 (1953).
129. D. R. Herschbach, H. S. Johnston, K. S. Pitzer, R. E. Powell, *J. Chem. Phys.*, **25**, 736 (1956).
130. E. E. Aynsley, G. Hetherington, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1119.
131. M. Schmeisser, S. Elischer, *Naturforsch.*, **76**, 583 (1952).
132. R. A. Ogg, I. D. Ray, *J. Chem. Phys.*, **25**, 797 (1956).
133. K. Olah, I. Kuhn, A. Mlinko, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4257.
134. M. Schmeisser, Пат. ФРГ 918506 (1954); *C. A.* **52**, 14113 (1958).
135. G. Hetherington, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2230.
136. R. E. Dodd, J. A. Rolfe, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 145 (1956).
137. D. F. Smith, D. W. Magnuson, *Phys. Rev.*, **87**, 226 (1952).
138. H. C. Clark, H. I. Emelius, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 190.
139. G. Hetherington, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3512.
140. G. Oláh, L. Noszko, A. Pavlath, *Nature*, **179**, 146 (1957).
141. G. Oláh, H. W. Guinn, I. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 426 (1960).

142. G. Hetherington, D. R. Hub, P. L. Robinson, J. Chem. Soc., **1955**, 4041.
143. J. Gall, J. Amer. Rocket Soc., **29**, 95 (1959).
144. L. A. Bigelow, In Fluorine Chemistry, ed. by I. K. Simons, Acad. Press, Inc., N. Y., 1950, т. I, стр. 393.
145. H. L. Craig, A. Study of the Reactions and Products of the Fluorination of the Cyanogen Halides, Ph. D. Dissert., University of Pennsylvania (1956); Dissert. Abstr., **16**, 862 (1956).
146. H. I. Emeléus, Pros. Chem. Soc., **1960**, 234.
147. M. Farber, Astronautics, **5**, 34 (1960).
148. R. N. Haszeldine, Ann. Repts. Progr. Chem., **51**, 280 (1954).
149. R. N. Haszeldine, Fluorocarbon Derivatives, Roy. Inst. Chem. Monographs, 1956, No. 39.
150. A. M. Lovelace, D. A. Rausch, W. Postelnik, Aliphatic Fluorine Compounds, Reinhold Publishing Corporation, N. Y., 1958, стр. 22—23, 284, 295—299.
151. M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe, Advances in Fluorine Chemistry, Butterworths Scient. Publications, London, 1960, том. I.
152. H. Moissan, Le Fluor et ses composés, Steinheil, Paris, 1900, стр. 245.
153. O. Ruff, M. Giese, Ber., **69B**, 598, 604, 684 (1936).
154. O. Ruff, W. Willenberg, Ber., **73B**, 724 (1940).
155. I. A. Gervasi, M. Brown, L. A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1679 (1953).
156. G. E. Coates, J. Harris, T. Sutcliffe, J. Chem. Soc., **1951**, 2762.
157. I. A. Young, W. S. Durrell, R. D. Dresdner, Abstracts of papers presented at the 136th Meeting of Am. Chem. Soc., Atlantic City, 1959, стр. 18M.
158. J. A. Young, W. S. Durrell, R. D. Dresdner, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4553 (1960).
159. R. N. Haszeldine, Research, **3**, 430 (1950).
160. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1951**, 102.
161. R. N. Haszeldine, Там же, **1950**, 1638, 1966.
162. J. A. Young, S. N. Tsoukalas, R. D. Dresdner, J. Am. Chem. Soc., **82**, 396 (1960).
163. R. N. Haszeldine, Research, **4**, 338 (1951).
164. E. A. Kauck, J. H. Simons, Am. pat. 2616927; C. A., **47**, 8771 (1953).
165. E. A. Kauck, J. H. Simons, Am. pat. 2631151; C. A., **47**, 5827 (1953).
166. J. Thompson, H. J. Emeléus, J. Chem. Soc., **1949**, 3080.
167. T. M. Reed, J. F. Walter, R. R. Cecil, R. D. Dresdner, Ind. Eng. Chem., **51**, 271 (1959).
168. W. D. Good D. W. Scott, J. L. Licina, Abstracts of Papers presented at 133th Meeting of the Am. Chem. Soc., San Francisco California, 1958, 66Q.
169. J. Burdon, D. J. Gilman, C. R. Patrick, M. Stacey, J. C. Tatlow, Nature, **186**, 231 (1960).
170. R. E. Banks, A. E. Ginsburg, R. N. Harzeldine, Proc. Chem. Soc., **1960**, 211.
171. T. C. Simmons, F. C. Hoffman, с corp. J. Am. Chem. Soc., **79**, 3429 (1957).
172. L. A. Bigelow, Fundamental Research in Organic Fluorine Chemistry, Terminal Rep. Office Naval Res. AD. No 207549, 1958.
173. N. Muller, P. C. Lauterbur, G. F. Svatos, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1807 (1957).
174. W. Hückel, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Klasse, **1946**, № 1, 55; C. A., **44**, 4359 (1950).
175. F. Nerdel, Naturwiss., **39**, 209 (1952).
176. J. A. Young, S. N. Tsoukalas, R. D. Dresdner, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3604 (1958).
177. J. A. Young, W. S. Durrell, R. D. Dresdner, Там же, **81**, 1587 (1959).
178. I. A. Attaway, R. H. Groth, L. A. Bigelow, Там же, **81**, 3599 (1959).
179. F. P. Avonda, I. A. Gervasi, L. A. Bigelow, Там же, **78**, 2798 (1956).
180. J. A. Cuculo, L. H. Bigelow, Там же, **74**, 710 (1952).